

MTA DOKTORA ÉRTEKEZÉS

*NIKKEL ALAPÚ NEMEGYENSÚLYI ÖTVÖZETEK
ELEKTRONSZERKEZETE ÉS MÁGNESES TULAJDONSÁGAI*

Bakonyi Imre
a fizikai tudomány kandidátusa

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet

Budapest, 2006
(korrigálva: 2007. ápr. 14.)

TARTALOMJEGYZÉK

I.	BEVEZETÉS – CÉLKITŰZÉS.....	1
II.	ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	4
III.	FÉMEK ÁLTALÁNOS ELEKTRONSZERKEZETI JELLEMZÉSE.....	6
	A. Vezetési elektron energiasávok periodikus potenciáltérben.....	6
	B. Rendezetlen rendszerek elektronszerkezete.....	10
	C. Elektron-elektron kölcsönhatások, a ferromágnesség sávmodellje.....	16
	D. Elektronszerkezet és makroszkopikus anyagtulajdonságok kapcsolata.....	19
	1. Elektronfajhő.....	19
	2. Mágneses susceptibilitás.....	20
IV.	IRODALMI ÁTTEKINTÉS: NIKKEL ALAPÚ ÖTVÖZETEK ELEKTRONSZERKEZETE ÉS MÁGNESES TULAJDONSÁGAI.....	22
	A. Ni-metalloid ötvözetek	22
	1. Merev sáv modell: <i>d</i> -sávok feltöltődése metalloid <i>sp</i> -elektronokkal.....	22
	2. Motiváció: <i>a merev sáv modell korlátai és a PM-FM átmenet Ni-metalloid rendszerekben.....</i>	23
	B. Ni-Zr típusú ötvözetek	28
	1. "Felhasadt <i>d</i> -sávok" Ni-Zr ötvözetekben.....	28
	2. Motiváció: <i>a mágneses szuszeptibilitás és komponenseinek összetétel-függése és a PM-FM átmenet Ni-Zr ötvözetekben.....</i>	30
V.	EREDMÉNYEK.....	32
	A. Ni-metalloid ötvözetek	32
	1. Ni-metalloid ötvözetek elektronszerkezetének felderítése elektronfajhő- adatok alapján (1. tézispont).....	32
	2. Ni-metalloid olvadékok mágneses szuszeptibilitásának hőmérsékletfüggése (2. tézispont).....	39
	3. PM-FM átmenet Ni-metalloid ötvözetekben (3. tézispont).....	42
	B. Ni-Zr típusú ötvözetek	47
	1. Ni-Zr típusú fémüvegek elektronszerkezete és rövidtávú atomi rendje (4. tézispont).....	47
	2. Ni-Zr típusú fémüvegek szuszeptibilitás járulékai (5. tézispont).....	52
	3. PM-FM átmenet Ni-(Zr,Hf) ötvözetekben (6. tézispont).....	58
VI.	AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK TÉZISSZERŰ ÖSSZEFOGLALÁSA..	62
VII.	A TÉZISEK ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK.....	64
VIII.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	67

I. BEVEZETÉS – CÉLKITŰZÉS

A fémek anyagok *termodinamikai egyensúlyi állapota* valamilyen kristályos fázis. Ezen fázisok tulajdonságainak módosítása ötvözással és egyes mikroszerkezeti sajátságok (pl. textúra) kialakításával hosszú ideig kielégítette az alkalmazások által támasztott igényeket.

A jelenlegi magas technikai fejlettség által megkövetelt különleges anyagtulajdonságok elérése azonban már csak teljesen újfajta anyagokkal, például a termodinamikai egyensúlytól igen távoli állapotban lévő (ún. nemegyensúlyi) rendszerek létrehozásával lehetséges. Ilyen *nemegyensúlyi fázisok* előállításához az szükséges, hogy a fémek anyagot a termodinamikai egyensúlyi állapotához képest magasabb energiájú állapotba hozzuk oly módon, hogy ott elegendően hosszú ideig meg is tudjon maradni előírt körülmények között. Az alábbiakban felsorolunk néhány példát a fémek rendszerekben előforduló nemegyensúlyi fázisokra:

- a.) mind szerkezeti (topológiai), mind kémiai rendezetlenség jelen van: *amorf ötvözetek* vagy fémüvegek;
- b.) fémek és ötvözetek a *termodinamikai egyensúlyi állapottól eltérő kristályszerkezettel*;
- c.) kristályos fémeknél az egyensúlyi oldékonyságnál nagyobb mennyiségű ötvözt tartalmazó, ún. *túltelített szilárd oldatok*;
- d.) kristályos fémközi vegyületek esetén a *kémiai rendezetlen állapot* vagy a *sztoichiometrikus összetételtől* való eltérés;
- e.) kristályos fázis nagy mennyiségű rácshibával; pl. *nanokristályos anyag*, ha sok a szemcsehatár, azaz elegendően kicsi a szemcseméret.

A nemegyensúlyi fémek rendszerek közül kezdetben főleg a rendezetlen átalakulást mutató kristályos ötvözeteket vizsgálták, mivel ezeket viszonylag egyszerűen elő lehetett állítani a magashőmérsékleti állapot befagyasztásával (pl. vízben történő hűtéssel). Az elmúlt évtizedekben azonban számos olyan eljárást dolgoztak ki, amelyekkel további, például a fent felsorolt nemegyensúlyi fázisokat is elő lehetett állítani – először laboratóriumi, majd egyes esetekben ipari méretekben is. Ilyen eljárás a közvetlenül az olvadákból történő gyors hűtés (pl. a "melt-spinning" módszer, amelynek egy gyorsan forgó fémhenger palástján történik a hűtés), az atomonkénti rétegleválasztás hordozóra (párologtatással, porlasztással, kémiai redukcióval vagy elektrolizálással), a mechanikai őrlés és ötvözés, amorf ötvözetek teljes vagy részleges átkristályosítása, a hidrogénezés. Ezen eljárások bevezetésének eredményeképpen széleskörű kutatás bontakozott ki először az amorf ötvözetek (fémüvegek vagy üvegfémek) vizsgálatára, az utóbbi időben pedig a nanokristályos anyagok területén.

Az 1960-as évek óta az amorf ötvözetek terén erőteljesen folyó kutatások nyomán ismert, hogy a d-mező elemeinek, az ún. átmeneti fémeknek egymással, illetve az sp-mező elemeivel (az ún. metalloiddal) alkotott ötvözei bizonyos összetételeknél viszonylag könnyen előállíthatók üvegszerű (amorf) állapotban. Különösen igaz ez például a d-mező elején álló, ún. korai átmeneti fémek (pl. Y, Ti, Zr vagy Hf) és a d-mező végén található, ún. késői átmeneti fémek (pl. Fe, Co, Ni vagy Pd) egymással alkotott ötvözeire. Az üvegfémek (vagy fémüvegek) másik kiterjedten vizsgált családját a késői átmeneti fémeknek egyes metalloiddal (pl. B, P, C vagy Si) alkotott amorf ötvözei képezik. A fém-fém típusú fémüvegcsalád jellegzetes képviselőiként a Cu-Ti, Ni-Zr vagy Fe-Zr amorf ötvözeteket említhetjük, míg a fém-metalloid fémüvegek tipikus példái a Fe-B, Ni-P vagy Pd-Si amorf ötvözetek. Természetesen az ötvözet akár a fém, akár a metalloid komponensből több fajtát is tartalmazhat, sőt a komponensek számának növelésével az üvegtévképző hajlam általában javul. Erre példaként említhetők a néha 5-10 komponens is tartalmazó, gyors hűtéssel akár több milliméteres vastagságban is előállítható ún. tömbi amorf ötvözetek, amelyek kutatása az elmúlt években egyre fokozódik a lehetséges alkalmazások miatt.

Nemegyensúlyi ötvözetfázisok esetén általában nem kizárólag egyes meghatározott összetételeknél, hanem egy bizonyos összetételtartományban állíthatunk elő folytonosan ötvözeteket. Így lehetőség nyílik nemcsak arra, hogy szerkezeti rendezetlenséget hozzunk létre, hanem arra is, hogy olyan ötvözeteket kapjunk, amelyek egyensúlyi formában egyáltalán nem is állíthatók elő. A szerkezeti rendezetlenség és/vagy nem szokványos összetétel következtében a nemegyensúlyi rendszereken általában az egyensúlyi fázisokhoz képest eltérő anyagtulajdonságokat figyelhetünk meg és ezek az újfajta anyagok egyes tulajdonságok tekintetében lényegesen jobb paraméterekkel rendelkeznek. Hogy az alkalmazások szempontjából ígéretes anyagjellemzőket jobban kihasználhassuk, szükséges az **egyensúlyi és nemegyensúlyi rendszerek tulajdonságai közötti eltérések okainak szilárdtestfizikai alapokon nyugvó mélyebb megértése**, mert ezáltal tudjuk megfelelően kiválasztani az adott célra alkalmas anyagtípust és hatékonyan befolyásolni a létrehozott nemegyensúlyi rendszer fizikai tulajdonságait. Ez azt jelenti, hogy egy adott rendszer esetén ismernünk kell, hogy miképpen befolyásolja pl. a kémiai összetétel és/vagy az atomi elrendeződés az elektronszerkezetet*, ugyanis **az elektronszerkezet ismeretében a legtöbb makroszkopikus anyagtulajdonság már meghatározható**.

Ezért fő célkitűzésünknek azt tekintettük, hogy a vizsgálatunk tárgyául választott nemegyensúlyi ötvözeteknél megállapítsuk egyes elektronszerkezeti jellemzők, különös tekintettel a Fermi-nívónál vett $N(E_F)$ elektronállapot-sűrűség változását a kémiai összetétellel és az atomi elrendeződéssel. Ebből a célból számos Ni alapú nemegyensúlyi ötvözetet állítottunk elő – ahol lehetséges volt, többféle módszerrel, – és elektronszerkezetre érzékeny makroszkopikus mennyiségeket (alacsonyhőmérsékleti fajhő és mágnesezettség) mértünk rajtuk, illetve az irodalomból összegyűjtöttünk és kiértékelünk releváns adatokat.

Ni-metalloid rendszereknél az olvadékból történő gyorsűtés esetén az amorf állapot befagyasztása általában 15 - 25 at.% (egyes ötvözeteknél 15 - 40 at.%) metalloiddtartalom között érhető el, míg a Ni-t tartalmazó fém-fém típusú amorf ötvözeteknél ez az összetétel-tartomány egyrészt 20 - 70 at.% Ni között van, másrészt a 90 at.% Ni-tartalomnál lévő eutektikum környékére korlátozódik. A Ni-P rendszer esetében pl. elektrolitikus úton is előállíthatók nemegyensúlyi Ni(P) kristályos szilárd oldatok és amorf ötvözetek 25 at.% P-tartalom alatt.

Nikkel ötvözetek esetén a legtöbb nemmágneses ötvöző elemre a paramágneses-ferromágneses (PM-FM) átmenet kritikus összetétele 10-20 at.% körüli ötvözőkoncentrációnál van. Ilyen magas ötvözőtartalmak ugyanakkor már az amorf állapotot is képesek stabilizálni. Ezért számos Ni alapú ötvözetben a PM-FM átmenet kritikus összetétele az üvegeképződési tartományba esik. Így pl. a Ni-P fémüvegek esetében lehetőség van arra, hogy egy szerkezetileg rendezetlen rendszerben tanulmányozhassuk a PM-FM átmenetet az összetétel függvényében.

Az értekezésben összefoglalt kutatási eredmények nagyrészt *fémüvegekre* vonatkoznak, de szerepelnek benne *túltelített kristályos szilárd oldatokon*, ill. *nanokristályos ötvözet*en elért eredmények is.

Az 1991-ben megvédett kandidátusi értekezésemben¹ a Ni-metalloid típusú fémüvegek rövidtávú rendjével és ezen rendszerek PM összetételtartományának mágneses tulajdonságaival foglalkoztam. A jelen értekezés túlmegy ezen mind a vizsgált anyagok, mind a vizsgált tulajdonságok vonatkozásában: tárgyalja a Ni-metalloid ötvözetek FM tartományát,

* Elektronszerkezeten a jelen értekezésben a vezetési elektronok energiasávjaira vonatkozó azon ismereteket értjük, amelyeket az *elektronok $N(E)$ állapot-sűrűség függvényével* jellemezhetünk (ld. III. fejezet).

¹ Bakonyi Imre: *Nikkel-metalloid fémüvegek mágneses tulajdonságai és rövidtávú rendje*. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1989.

Ni-Zr és Ni-Hf amorf és nemegyensúlyi kristályos PM és FM ötvözeteket, valamint a megfigyelt mágneses tulajdonságok értelmezését a vizsgált rendezetlen ötvözetek elektronszerkezete alapján.

Kutatásaim során kétféle Ni alapú nemegyensúlyi ötvözetrendszer (Ni-metalloid, ill. Ni-Zr típusú ötvözetek) elektronszerkezetét és mágneses tulajdonságait tanulmányoztam a PM-FM átmenet mindkét oldalán. Az értekezésben összefoglalt kutatások kezdetén főbb célkitűzéseim az alábbiak voltak.

- (a) A fém-metalloid rendszereknél addig általánosan használt “merev sáv feltöltődési modell” nem tudott számot adni arról, hogy a Ni-metalloid fémüvegeknél a telítési mágnesezettséggel együtt a Curie hőmérséklet is csökken a metalloidok hozzáadásával. Ezért elkezdtük a Ni-metalloid amorf ötvözetek elektronszerkezetének szisztematikus vizsgálatát az elektronfajhő mérésével, mivel akkor még közvetlen elektron-sávszerkezet számolási eredmények nem álltak rendelkezésre szerkezetileg rendezetlen fémes rendszerekre. A mágneses tulajdonságok tanulmányozására is szükség volt széles hőmérsékleti és mágneses tér tartományban mind a PM, mind az FM fázisban, hogy az általában valamilyen mértékben mindig jelenlevő mágneses inhomogenitások hatását leválasztva meghatározhassuk a homogén mátrix valódi mágneses tulajdonságait, valamint a PM-FM átmenet jellegét és kritikus koncentrációját. Tisztázandó kérdés volt, hogy Ni-metalloid rendszerekben – mint azt korábban javasolták – a PM-FM átmenet valóban perkolációs jellegű-e, vagy ez a következtetés valójában csak a kémiai nem eléggé homogén összetételű amorf minták nem megfelelően végzett mágneses analízisének az eredménye.
- (b) A Ni-Zr amorf ötvözeteken mért, növekvő Ni-tartalommal (azaz a mágneses elemkomponens növekvő koncentrációjával) csökkenő mágneses szuszceptibilitás és az amorf összetétel-tartományból a tiszta Zr fémre történő extrapolálással kapott szuszceptibilitás olyan kérdéseket vetett fel, amelyeknek a megválaszolása szükségessé tette az elektronszerkezet részletes kísérleti és elméleti tanulmányozását a (Ti,Zr)-(Ni,Cu) típusú fémüvegekben és a Ti és Zr fémek különböző kristálytani módosulataiban. Ezért elkezdtük az ezen ötvözetrendszereken az elektronfajhőre és a mágneses szuszceptibilitásra rendelkezésre álló szakirodalmi adatok részletes analízisét és kezdeményeztük elméleti számolások végzését, hogy az egyes alkotó elemek járulékait $N(E_F)$ -hez, illetve a mágneses szuszceptibilitás különböző komponenseit meghatározhassuk. A szakirodalmi sűrűségadatokból nyert atomtérfogatok összetétel-függésének szisztematikus analízise pedig hasznosnak tűnt az amorf ötvözetek atomi elrendeződésének tanulmányozása szempontjából. A Ni-Zr rendszerre rendelkezésre álló korábbi szakirodalmi mágneses adatok azt mutatták, hogy 90 at.% Ni-tartalom környékén FM állapot lép fel. Ugyanakkor a közölt adatokból az tűnt ki, hogy a FM Ni-Zr ötvözetekben még a Ni-P rendszerhez képest is jóval nagyobb ellentmondás van abban a tekintetben, hogy nagyon eltérő módon csökken le a telítési mágnesezettség és a Curie-pont a tiszta Ni megfelelő értékeihez képest. Ezért több amorf és kristályos nemegyensúlyi ferromágneses Ni-Zr ötvözetet készítettünk és tanulmányoztunk, hogy felderítsük a PM-FM átmenet sajátosságait és kritikus koncentrációját ebben a rendszerben is.

A kandidátusi értekezés és az MTA doktora értekezés téziseinek jól elkülöníthető volta miatt a jelen értekezésben felhasználok számos olyan eredményt is, amelyeket jóval a kandidátusi fokozat megszerzése előtt publikáltam, illetve a kandidátusi értekezésemben szereplő egyik publikációmra itt is fogok támaszkodni olyan eredménnyel, ami a kandidátusi

téziseimben nem került felhasználásra.

Az értekezés II. fejezete a vizsgált anyagokat és a vizsgálati módszereket ismerteti. A III. fejezet összefoglalja a fémes rendszerek általános elektronszerkezeti jellemzőit, illetve az ehhez szükséges szilárdtestelméleti alapokat, valamint az elektronszerkezet és a tárgyalásunkhoz szükséges makroszkopikusan mérhető anyagjellemzők közötti kapcsolatokat. A IV. fejezetben áttekintjük a tárgyalandó nikkal alapú ötvözetek elektronszerkezeti sajátosságait és mágneses tulajdonságait a korábbi irodalmi adatok alapján, illetve megfogalmazzuk a kutatási célkitűzéseinket motiváló problémákat. Az V. fejezet tartalmazza a saját eredményeket külön-külön a Ni-metalloid (V.A alfejezet) és a Ni-Zr (V.B alfejezet) típusú ötvözetekre. A VI. fejezetben az eredmények tézisszerű összegzése található. A tézisek alapjául szolgáló saját publikációkat a két anyagcsaládra vonatkozó csoportosításban (A1, A2, ... és B1, B2, ... formában) a VII. fejezetben soroljuk fel, és ezeket a II.-VI. fejezetekben ilyen formában is idézzük []-ben. Ezzel szemben az egész értekezésben a szakirodalmi hivatkozásokat – beleértve a saját korábbi, de a jelen értekezés téziseihez fel nem használt publikációinkat is – mindenütt lábjegyzetek formájában szerepeltetjük az egyértelműbb elkülönítés érdekében.

II. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A Ni alapú nemegyensúlyi ötvözetek közül két rendszert választottam kutatásaim tárgyául.

A. Ni-metalloid amorf ötvözetek:

Ni(-Cu)-P, Ni-B, Ni-P-B, Ni(-Cu)-B-Si, Ni-(3d átmeneti fém)-P.

Ezeket társszerzőim állították elő egyrészt olvadákból történő gyorsítással — a "melt-spinning" eljárással — az MTA SZFKI-ban, az Allied Signal (U.S.A.) cégnél és a Nagoyai Egyetemen (Japán), másrészt vizes oldatból elektrokémiai leválasztással az MTA SZFKI-ban.

B. Ni-Zr típusú amorf és nemegyensúlyi kristályos ötvözetek:

Ni-Zr, Ni-Hf, Ni-Zr-P.

A kb. 90 at.% Ni-tartalmú Ni-Zr és Ni-Hf ötvözeteket magam készítettem gyorsítással (a "melt-spinning" eljárással) a stuttgarti Max Planck Fémkutatási Intézetben, a Ni-Zr-P amorf ötvözeteket az MTA SZFKI-ban készítette társszerzőm ugyanezzel a módszerrel.

A Ni-metalloid fémüvegeken az alacsonyhőmérsékleti fajhőméréseket nemzetközi együttműködés keretében társszerzőim végezték el (Strasbourg, Franciaország és Nagoya, Japán), míg a Ni-Zr típusú fémüvegeknél feldolgozott hasonló fajhőadatokat és szupravezetési paramétereket a szakirodalomból gyűjtöttem össze. Az elektronfajhő-adatokból mindkét típusú ötvözetrendszerrel kiszámítottam a Fermi-nívóra vonatkozó állapotsűrűséget.

A mágneses tulajdonságokat a mágnesezettség hőmérséklettől és mágneses tértől való függésének mérésével tanulmányoztam mind Ni-metalloid rendszereken, mind Ni-Zr típusú ötvözeteken. A mágnesezettség méréseket, amelyek Faraday-féle mágneses mérleggel, Foner típusú és SQUID-magnetométerrel, valamint váltóáramú kezdőpermeabilitás mérővel történtek, nagyobb részben magam végeztem a Strasbourgi Egyetemen és a Münchener Egyetemen, kisebb részben belföldi és külföldi kooperáló társszerzőim végezték.

A vizsgált ötvözetek atomi térfogatára vonatkozó adatokat a szakirodalomból általam összegyűjtött sűrűségértékekből nyertem, felhasználva egy társszerzőkkel közösen publikált saját munka eredményeit is. Munkám során felhasználtam kooperáló hazai és külföldi társszerzőim által végzett, közösen publikált transzmissziós elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeit is.

Megjegyzendő még, hogy a Ni-Zr fémüvegekkel együtt célszerűnek találtam tárgyalni az értekezésben a Ni-Ti, Cu-Zr és Cu-Ti amorf ötvözeteket is. Ennek az az oka, hogy 60-70 at.% Ni-, ill. Cu-tartalom alatt a négy ötvözetrendszer egyaránt paramágneses és jellegében nagyon hasonló elektron-sávszerkezettel rendelkezik, ugyanakkor a szakirodalomban nagy mennyiségű kísérleti adat is rendelkezésre áll ezen ötvözetekre.

A jelen értekezésben összefoglalt kutatómunka alapvetően kísérleti jellegű. Az elektronszerkezetre vonatkozó adatok megfelelő mélységű analízise azonban elkerülhetetlenül szükségessé tett összehasonlítást elméleti sávszerkezet-számolások eredményeivel. Ehhez mind a fém-metalloid, mind a fém-fém típusú ötvözetrendszerénél felhasználtam a szakirodalomban közölt, elméletileg számolt $N(E)$ elektronállapot-sűrűség függvényeket, míg korai átmeneti fémeknél és korai-késői átmeneti fém ötvözeteknél a Münchener Egyetemen dolgozó társszerzőim által végzett számolások eredményeit is. Mivel ezen elméleti számolások elvégzésében én magam közvetlenül nem vettem részt, az ilyen jellegű számolási módszerek ismertetését teljesen mellőztem az értekezésben és itt csak röviden felsorolom a felhasznált elméleti módszereket.

A Ti, Zr és Hf fémek különböző kristálytani módosulataira végzett, 1993-ban publikált sávszerkezet számolások [B4] skalár-relativisztikus "linear-muffin-tin-orbital" (LMTO) módszerrel történtek, figyelembe véve az ún. kombinált korrekciós tagokat is. Ezen hagyományos módszer ismertetése megtalálható a III. fejezet első lábjegyzetében felsorolt szilárdtestfizikai alapművekben.

A (Ni,Cu)-(Ti,Zr) típusú ötvözetek szuszceptibilitására vonatkozó, jelenleg még publikálás előtt álló elméleti számolások az elmúlt néhány évben a nagyrészt a müncheni társszerzőim (H. Ebert és munkatársai) által kifejlesztett "lineáris válasz formalizmus" keretei között Green-függvényes technikával történtek. Ezen módszernél első lépésben egy alkalmazott külső mágneses tér által indukált elektronáram sűrűségét határozzák meg, majd ebből származtathatók le a különféle válaszfüggvények, pl. az egyes szuszceptibilitás-járolékok. A vizsgált ötvözet alapállapotának ($H = 0$) elektronszerkezetét leíró Green-függvény kiszámítása a relativisztikus Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) sávszerkezet-számolási módszerrel történt a koherens potenciál közelítés (CPA) keretében. Mindezen számolási módszerek részletesebb ismertetésére vonatkozólag ld. például: H. Ebert, S. Mankovsky, H. Freyer and M. Deng: Magnetic static response functions. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S617-S630 (2003).

III. FÉMEK ÁLTALÁNOS ELEKTRONSZERKEZETI JELLEMZÉSE

Fémes elemek atomjaiból szilárdtestet alkotva, a fématomok legkülső, ún. vegyértékelektronjaikat elveszítik, amelyek az így létrejövő fémes anyag közös (kollektív) elektronjaivá válnak. Ennek megfelelően a fémek tulajdonságainak leírásánál abból a képből indulhatunk ki, hogy egy fémes anyag adott töltésű és térbeli elrendezésű ionok halmazából áll, a kollektivizált elektronok pedig az ionok közötti térben helyezkednek el.

A fémek kollektivizált vagy másnéven – mivel az elektromos vezetés töltéshordozói is – vezetési elektronjait úgy tekinthetjük, mint egy $\frac{1}{2}$ spinű részecskékből álló rendszert, melyben az energiaeloszlást a Fermi-Dirac-statisztika írja le. Ezen helyhez nem kötött (delokalizált) vagy bolyongó (itineráns) elektronok mozgását és viselkedését jelentősen befolyásolja az iontörzsekkel és az egymással való kölcsönhatásuk.

Míg a fémek tulajdonságainak értelmezéséhez a vezetési elektronokat sok esetben úgy tekinthetjük mint egymástól független részecskéket (ez az ún. “egy-elektron” közelítés), addig pl. a ferromágnesség tárgyalásánál már semmiképpen nem hanyagolhatók el az elektron-elektron kölcsönhatások sem. Mivel az értekezésben mind paramágneses, mind ferromágneses ötvözetek szerepelnek, ezért a következőkben ennek figyelembevételével tekintjük át a fémek elektronsáv-elméletét² és az átmeneti fém ötvözetek elektronszerkezetét, kitérve a (kémiai és szerkezeti) rendezetlenség hatására is, majd ismertetjük az általunk tárgyalandó kísérletileg meghatározható mennyiségek kapcsolatát az elektronszerkezeti jellemzőkkel.

A. Vezetési elektron energiasávok kialakulása periodikus potenciáltérben

Fémes kristályokban az iontörzsek egy szabályos, térbeli rácsot alkotnak. Ennek megfelelően az elektronok mozgásának leírásához figyelembe kell venni azt a tényt, hogy az iontörzsek pozitív töltése következtében a delokalizált elektronok egy periodikus potenciáltérben mozognak. Az elektronok és az iontörzsek közötti kölcsönhatást egy effektív $U(\mathbf{r})$ egy-elektron potenciállal vesszük figyelembe, ami tükrözi a kristályrács translációs szimmetriáját (periodicitását). Ha nincs az elektronok között kölcsönhatás, akkor viselkedésüket a helyfüggő $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ egy-elektron sajátállapot hullámfüggvényekkel írhatjuk le, amit a kinetikus energiát és az $U(\mathbf{r})$ potenciált tartalmazó Schrödinger egyenlet megoldásával határozhatunk meg. Ez a $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ hullámfüggvény egy síkhullám kifejezés és egy, a kristályrács periodicitásával rendelkező függvény szorzataként áll elő. A síkhullám kifejezésben szereplő \mathbf{k} a hullámszámvektor, az n index (egész szám) pedig azt jelenti, hogy minden \mathbf{k} értékhez több megoldás tartozik. Adott n esetén az elektron $E_{n\mathbf{k}}$ energia sajátértékei egy folytonos $E_n(\mathbf{k})$ függvényt alkotnak, és ezt hívjuk az n -edik “energiasávnak”. A \mathbf{k} hullámszámvektor meghatározott értékeinél (az ún. Brillouin zóna határoknál) bizonyos energiaértékek nem megengedettek (tiltott energiasáv), majd ezután a megengedett energiaértékek újabb sávja következik, amelyhez tartozó energiaszinteket az elektronok elfoglalhatják. Ezen megengedett és tiltott elektron energiasávok alapján értelmezhető, hogy mely elemek mutatnak fémes, félvezető vagy szigetelő tulajdonságot.

Makroszkopikus testekben az atomok nagyon nagy száma miatt a megengedett energiaszintek igen sűrűn helyezkednek el egymáshoz képest. Célszerű ezért bevezetni az egy-elektron energiaszint sűrűségfüggvényt úgy, hogy $N(E)dE$ legyen a megengedett egy-elektron

² A fémek elektronsáv-elméletét összefoglaló hasznos munkák: N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976); Ch. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 6th edition. (Wiley, New York, 1986); U. Mizutani: *Introduction to the Electron Theory of Metals* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2001). Sólyom Jenő: *A modern szilárdtestfizika alapjai I-II-III* (ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2003).

energiaszintek száma térfogategységenként az E és $E + dE$ közötti energiatartományban. A továbbiakban az elektronok által betölthető energiaszinteket “elektronállapotoknak” fogjuk nevezni.

A fentiek értelmében az $N(E)$ függvény lényegében az *elektronok állapotsűrűsége* (angol neve: density of states, rövidítése: DOS). Amennyiben az $N(E)$ egy-elektron állapotsűrűség függvény ismert egy adott fémre, akkor ismerjük az adott sávban a betölthető (megengedett) energiaszintek számát. A Fermi-Dirac-statisztika szerint először a legalacsonyabb energiaszintekre, majd az egyre magasabb energiájú szintekre helyezzük el a rendelkezésre álló vezetési elektronokat, figyelembe véve eközben a Pauli-féle kizárási elvet, miszerint egy adott energiaszintre két, különböző spinű (\uparrow vagy \downarrow) elektront tehetünk. A legmagasabb energiájú szintet *Fermi-energiának* (E_F) vagy Fermi-nívónak nevezzük. Bevezethető egy effektív T_F *Fermi-hőmérséklet* az $E_F = k_B T_F$ összefüggés révén, ahol k_B a Boltzmann-állandó. A Fermi-energia tipikusan 1 eV és 10 eV közötti érték, amiből következik, hogy a Fermi-hőmérséklet $10^4 - 10^5$ K nagyságrendű, így például termikus gerjesztések esetén a szobahőmérséklet (300 K) vagy ez alatti hőmérsékletek igen kis elektronenergia változást jelentenek csak.

Az elméleti szilárdtestfizika egyik központi feladata az $N(E)$ állapotsűrűség függvény meghatározása. Az $N(E)$ függvényt az effektív egy-elektron potenciál határozza meg, ami viszont az iontörzsek térbeli elrendeződésétől (kristályszerkezet, kristálszimmetria), az iontörzsek töltésétől (rendszer), ötvözetek esetén az alkotó elemkomponenseknek az egyes rácshelyeken való eloszlásától függ. Egy adott alakú $N(E)$ függvény esetén a sávbeli elektronok száma szabja meg, hogy meddig lesz betöltve a sáv, vagyis hol helyezkedik el a Fermi-nívó. A fémek rendszerek fontos jellemzője, hogy a vezetési elektron sáv csak részlegesen betöltött, vagyis E_F a vezetési sáv belsejében helyezkedik el.

A sáv szerkezet számításánál az alkalmas $U(\mathbf{r})$ potenciálfüggvény meghatározása kulcskérdés. A legegyszerűbb periodikus függvényt az $U(\mathbf{r}) = 0$ formában írhatjuk fel, ami a Sommerfeld féle *szabadelektron modell*nek felel meg, de ez valójában csak nagyon korlátozottan használható a fémek tulajdonságok leírásánál. Amennyiben az $U(\mathbf{r})$ potenciál nem zérus, de csak relatíve kis periodikus perturbációt jelent a kinetikus energiához képest, akkor ez már jól számot tud adni olyan fémek számos tulajdonságáról, amelyekben a nemesgáz konfiguráción kívül csak s- és p-elektronok vannak (ide tartoznak a periódusos rendszer I.-IV. csoportjában található fémek, mint például az alkáli fémek vagy a réz csoport elemei). Ilyen esetben ún. *közel szabadelektron modellről* beszélünk. A számunkra érdekes, le nem zárt d-héjakkal rendelkező átmeneti fémek és ötvözeik esetében azonban már ez a közelítés sem alkalmazható. Ma már megfelelő szilárdtestelméleti módszerek állnak rendelkezésre, amelyekkel meglehetősen nagy pontossággal számolhatók ki az egyes elemi fémekre és ötvözeikre az $N(E)$ állapotsűrűség függvények (ezen módszerek ismertetése a korábban megadott szakkönyvekben² található). Az így meghatározott $N(E)$ függvények megbízhatóságát a kísérleti eredményekkel való összevetések messzemenően alátámasztják.

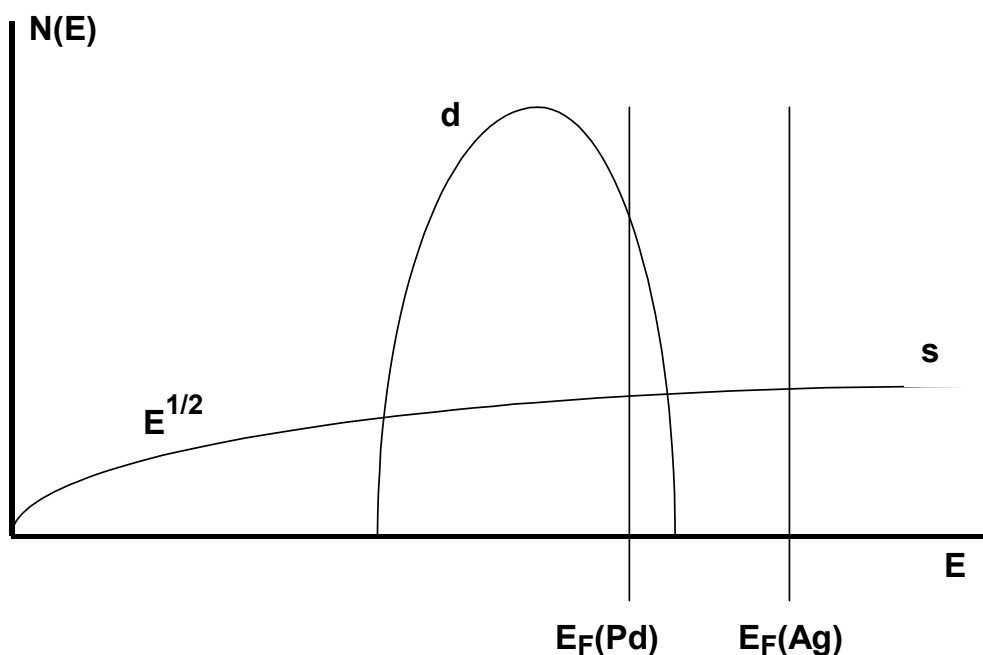
A fizikai tulajdonságok szempontjából többnyire csak a Fermi-nívóhoz közeli állapotokban lévő elektronok vesznek részt a folyamatokban, mert csak ezek tudnak a velük közölt energia hatására (pl. $k_B T$ energiájú termikus gerjesztések révén) még betöltetlen állapotokba kerülni. Ezért számos makroszkopikus fizikai tulajdonság esetén az állapotsűrűség Fermi-energiánál vett értéke, az $N(E_F)$ mennyiség a meghatározó jelentőségű, mert ettől függ számos, kísérletileg mérhető paraméter értéke, mint azt majd alább tárgyaljuk az értekezés szempontjából fontos elektronfajhő és Pauli-szuszeptibilitás esetén.

A jelen munkában olyan jelenségekkel és mennyiségekkel foglalkozunk, melyek az $N(E)$ függvény ismeretében tárgyalhatók, illetve értelmezhetők és **elektronszerkezeten** az $N(E)$ elektronállapot-sűrűség függvény révén a megengedett elektronenergia szintekre

(elektronállapotokra) vonatkozó ismeretek összességét értjük.

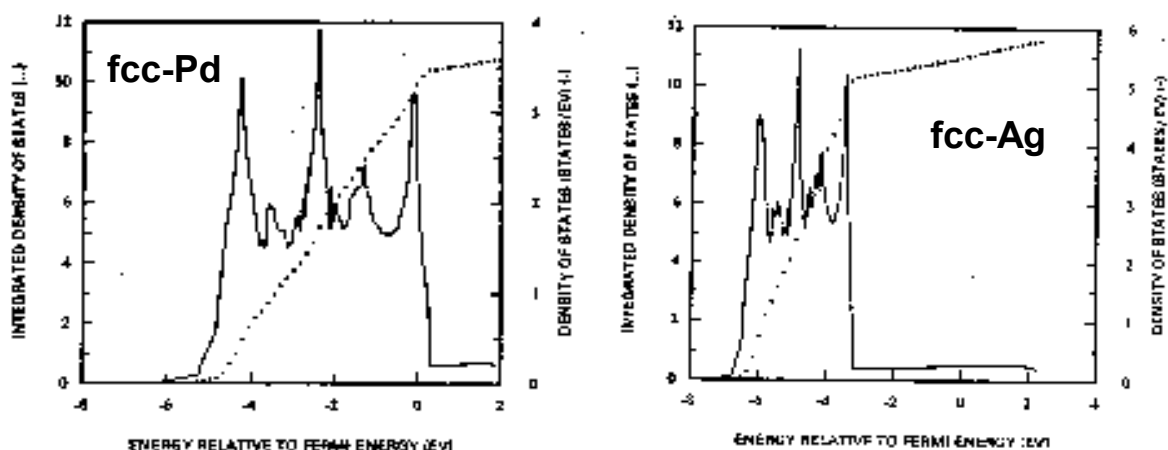
A szabadelektron modellben $N(E)$ alakja egy parabolikus kifejezés, azaz $N(E) \sim E^{1/2}$ a $0 \leq E \leq E_F$ energiatartományban, amely viselkedés a fémek s típusú* vezetési elektronjaira jellemző. A d típusú vezetési elektronokkal rendelkező átmeneti fémekben a d-sáv állapotossűrűsége nem ennyire kiterjedt, ami jórészt a d típusú elektronok kevésbé delokalizált jellegéből ered.

Az átmeneti fémekben E_F mindig a d sávba esik, emiatt a d-sávok csak részben betöltöttek. Mivel általában $N_d(E) \gg N_s(E)$, a Fermi-nívón vett állapotossűrűség rendszerint jóval nagyobb az átmeneti fémekben, mint a betöltött d héjjal rendelkező fémeknél (pl. Cu, Ag, Au), amelyeknél főleg s-elektron állapotok vannak a Fermi-nívónál (bár egy igen kicsi d-sáv járuléka általában még itt is van). Ezért átmeneti fémekre $N(E_F) \approx N_d(E_F)$, míg a rézcsoport elemeire $N(E_F) \approx N_s(E_F)$. A vezetési elektronok energiasávjait és a Fermi-nívó helyzetét mutatja az 1. ábra sematikusán két olyan paramágneses fém (Pd és Ag) esetén, amelyek azonos kristályszerkezetűek és szomszédosak a periódusos rendszerben, míg elméletileg számított $N(E)$ függvényeik a 2. ábrán láthatók a szakirodalomból. A parabolikus jellegű, közel szabadelektron s-sávhoz szinte mint alapvonalhoz hozzáadódnak mindkét fémnél a d-elektronokra jellemző, strukturált szerkezetű sávok, melyek csúcsai mindkét fémnél a lapcentrált köbös (fcc) kristályszerkezet szimmetriáit tükrözik.



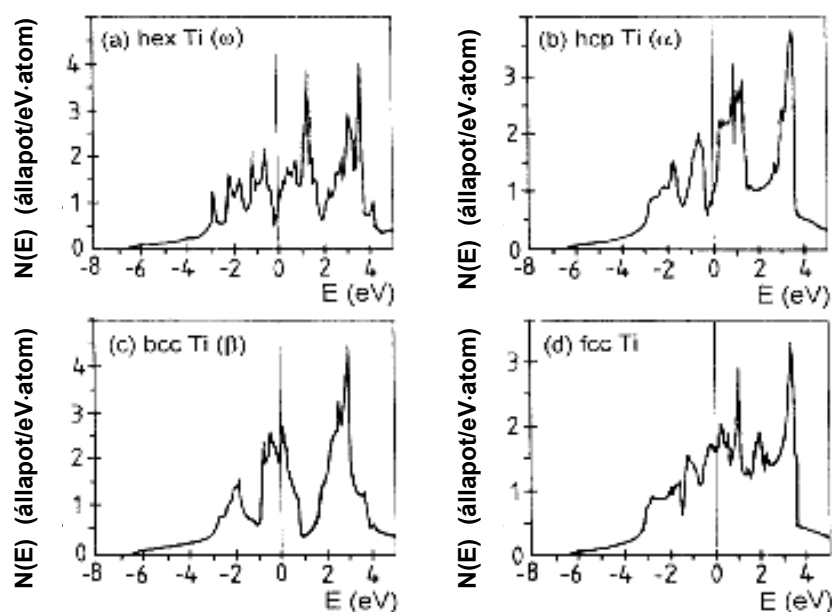
1. ábra Pd és Ag fém $N(E)$ állapotossűrűsége sematikusán. Az s és d sávok nagyon hasonlóak a két fémre, de a Fermi-energia (E_F) Ag esetén magasabban, a betöltött d-sáv csúcsa fölött van a Pd-hez képest eggyel több vezetési elektron miatt. A valóságban a d-csúcs alakja erősen strukturált és a d-állapotossűrűség értéke jóval nagyobb, mint az s-sáv (ld. 2. ábra)

* A további tárgyalás során a rövidség kedvéért csak s típusú elektronoknak fogjuk nevezni a teljesen delokalizáltnak tekinthető vezetési elektronokat, beleértve a p típusúakat is.



2. ábra Lapcentrált köbös szerkezetű (fcc) Pd és Ag fém elméletileg számolt³ $N(E)$ állapotsűrűsége (folytonos vonal, jobboldali skála "állapot/eV·atom" egységekben). Az energiaskála zéruspontja a Fermi-energiánál (E_F) van. A pontozott vonal az integrált állapotsűrűséget mutatja (baloldali skála).

A d-sáv finomszerkezete az adott fém kristályszimmetriáit tükrözi, ezért az atomi szerkezetre jellemző. A 3. ábra Ti fém esetén mutatja be a számolt $N(E)$ állapotsűrűséget egy saját publikációnk alapján [B4]^{*} négy különböző kristályszerkezetre. A Ti-nal izoelektronos Zr és Hf fémekre egy adott kristályszerkezet esetén nagyon hasonló $N(E)$ alakja, csak a nagyobb rendszámok felé haladva a d-sáv egyre szélesedik [B4].



3. ábra Ti fém elméletileg számolt $N(E)$ állapotsűrűsége [B4] négy különféle kristálytani módosulatra: (a) hex: hexagonális (ω); (b) hcp: szoros illeszkedésű hexagonális (α); (c) bcc: tércentrált köbös (β); (d) fcc: lapcentrált köbös (hipotetikus szerkezet).

³ V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams: *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon Press, New York, 1978)

^{*} A []-ben szereplő hivatkozások a tézisek alapjául szolgáló saját publikációinkat jelölik, melyek felsorolása a VII. fejezetben található.

B. Rendeztlen rendszerek elektronszerkezete

Az általunk vizsgált amorf és kristályos nemegyensúlyi ötvözetek topológiai és/vagy kémiai rendezetlen rendszerek. A térbeli rendezetlenség fő hatása az $N(E)$ állapotsűrűségre az, hogy “elkeni” az éles csúcsokat/völgyeket, mert ezek éppen az ideális kristály valamilyen szimmetriatulajdonságát tükrözik, amelyek azután eltűnnek a rendezetlenség következtében.

A hosszútávú kristálytani rend hiánya miatt persze a topológiai és/vagy kémiai rendezetlen ötvözetek esetén nem magától értetődő, hogy egyáltalán átvihetők-e a kristályos fémekre kidolgozott fogalmak az amorf ötvözetekre. Nyilvánvaló, hogy – mivel a translációs szimmetria itt nem teljesül – nem definiálhatunk Bloch-féle elektronállapotokat (a k hullámszám nem lesz többé jó kvantum szám). Madelung⁴ szerint azonban, ha a rendezetlen anyagokban is definiálhatunk egy-elektron állapotokat – és nem tartja kétségesnek, hogy ez jó közelítéssel megtehető, – akkor bevezethetjük az (egy-elektron) állapotok sűrűségének fogalmát itt is. A kísérleti tapasztalat valóban az, hogy – a kristályos tiszta fémekhez és kémiai rendezett ötvözetekhez (az ún. fémközi vegyületekhez) hasonlóan – a kémiai rendezetlen kristályos és amorf ötvözetekben, valamint fémolvadékokban is léteznek delokalizált állapotokból álló elektronenergia sávok. Ezt szemlélteti az amorf $Ni_{24}Zr_{76}$ ötvözet ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiai (angolul: ultraviolet photoelectron spectroscopy, rövidítve: UPS) spektruma⁵ a 4. ábra legfelső diagramján. A 4. ábra alsó három diagramja a megfelelő rendezett kristályos ötvözetre ($NiZr_3$) számolt $N(E)$ függvényeket mutatja⁵. Látható, hogy a teljes állapotsűrűséget a Fermi-nívó alatt a Ni 3d-sáv dominálja, míg a Fermi-nívó környékén és afelett inkább Zr 4d-állapotok találhatók [ez jórészt annak a következménye, hogy a korai átmeneti fémek (pl. Zr) atomi d-nívói a külső héjakban kevésbé negatív energiáknál helyezkednek el, mint a késői átmeneti fémek (pl. Ni) esetén⁶]. A közel azonos összetételű amorf ötvözet UPS spektruma ezt a viselkedést szintén jól visszatükrözi (4a. ábra).

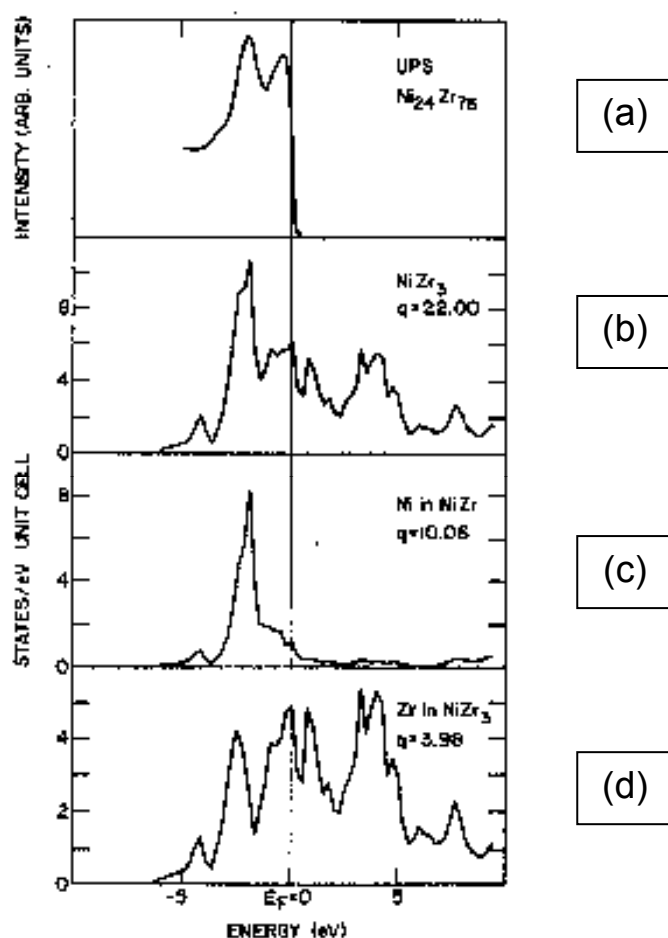
A szerkezeti rendezetlenségnek az állapotsűrűségre gyakorolt hatását szemlélteti az 5. ábra a kristályos Ni_5Zr fémközi vegyület (Ni-tartalom: 83.3 at.%) és az amorf $Ni_{85}Zr_{15}$ ötvözet esetére⁷: míg a fő Ni és Zr csúcsok helye nagyjából azonos energiánál van mindkét szerkezeti módosulatra, a kristályos szerkezetre jellemző éles, tüskeszerű csúcsok hiányoznak az amorf állapot $N(E)$ görbéjén és az utóbbi lényegében a kristálybeli $N(E)$ állapotsűrűség “simított” változatának felel meg.

⁴ O. Madelung: *Introduction to Solid-State Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1978), p. 443.

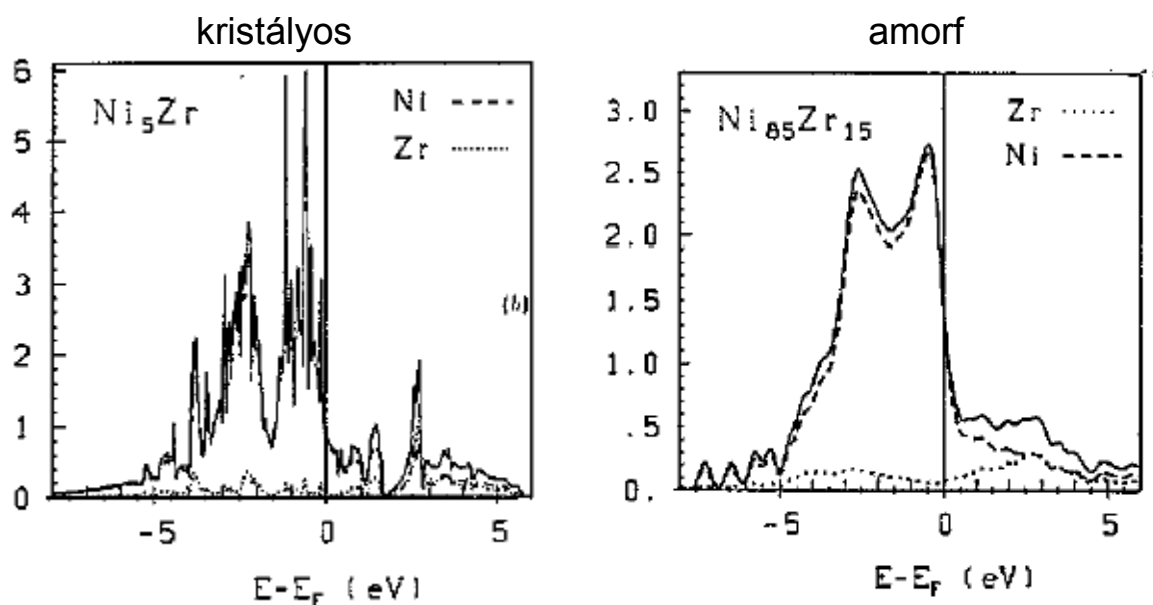
⁵ V.L. Moruzzi, P. Oelhafen, A.R. Williams, R. Lapka, H.-J. Güntherodt and J. Kübler, *Phys. Rev. B* **27**, 2049 (1983)

⁶ F. Herman and S. Skillman: *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., USA, 1963)

⁷ I. Turek, Ch. Becker and J. Hafner, *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 7257 (1992)

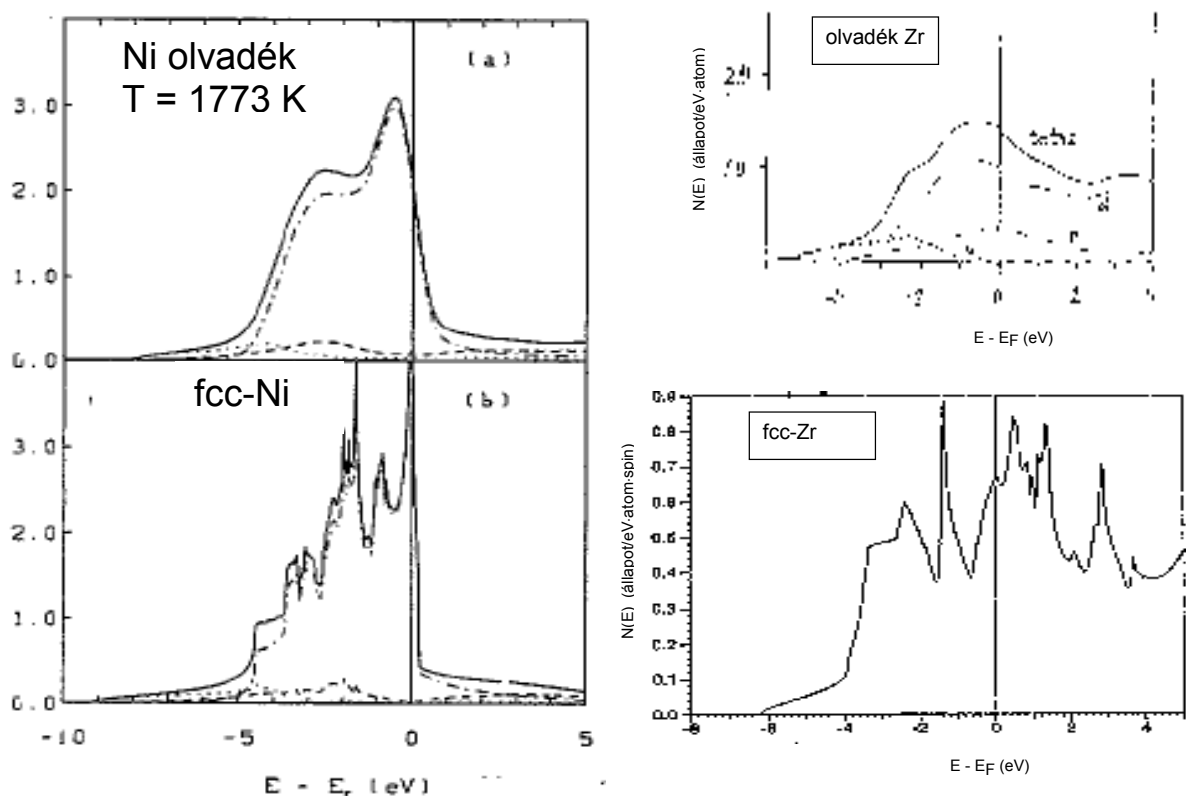


4. ábra (a) Amorf $\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$ ötvözet valencia sáv spektruma⁵ (UPS) (az intenzitás tetszőleges egységekben ábrázolva); számolt elektronállapot-sűrűség függvények⁵ ("állapot/eV·elemi cella" egységekben) az AuCu_3 kristályszerkezetűnek feltételezett NiZr_3 fémközi vegyületre: (b) teljes állapotssűrűség, (c) Ni parciális állapotssűrűség és (d) Zr parciális állapotssűrűség.



5. ábra Kristályos Ni_5Zr fémközi vegyületre és amorf $\text{Ni}_{85}\text{Zr}_{15}$ ötvözetre elméletileg számolt $N(E)$ állapotssűrűség függvények⁷ ("állapot/eV·atom" egységekben).

Ez a jelenség jó megfigyelhető tiszta fémek kristályos és olvadék állapotaira számolt $N(E)$ állapotsűrűségek esetében is. A 6. ábra mutatja a számolt $N(E)$ függvényeket Ni olvadék és fcc-Ni esetére⁸, valamint Zr fémolvadékra⁸, illetve a hipotetikus fcc-Zr fémre [B4]. Mind a korai (Zr), mind a késői (Ni) átmeneti fém esetén megállapítható, hogy a szerkezetileg rendezetlen olvadékállapot állapotsűrűsége lényegében az fcc szerkezetre kapott $N(E)$ függvény simított változatának tekinthető (ugyanaz van fcc-Cu és Cu fémolvadék esetén⁹ is).



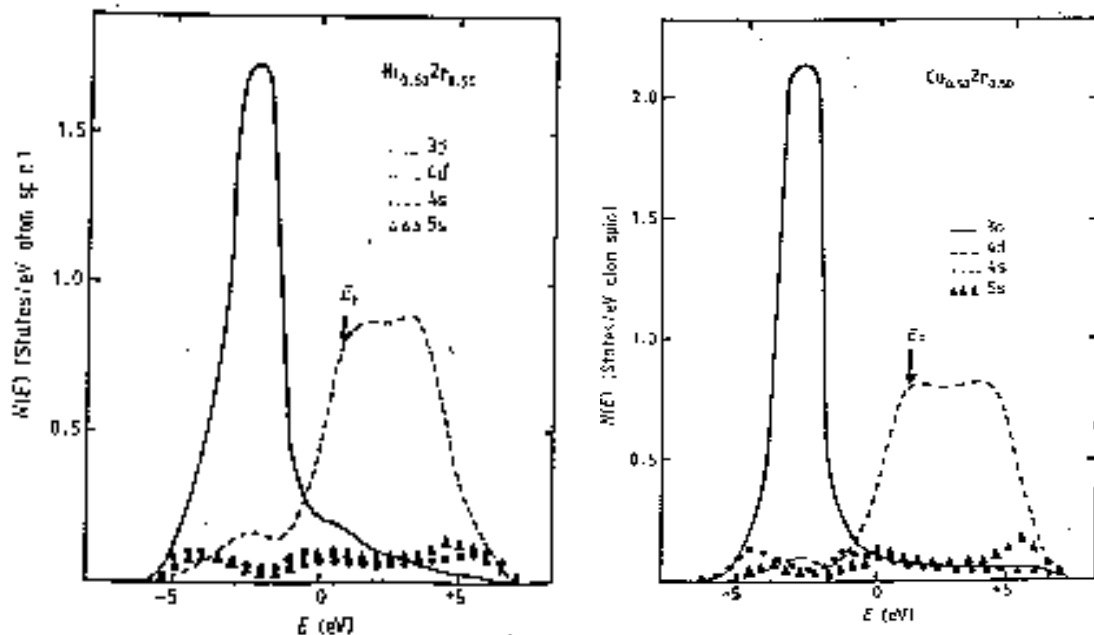
6. ábra Baloldalt: Ni olvadék és (paramágneses) fcc-Ni elméletileg számolt $N(E)$ állapotsűrűsége⁸ ("állapot/eV·atom" egységekben). Jobboldalt: olvadék Zr⁸ és fcc-Zr [B4] elméletileg számolt $N(E)$ állapotsűrűsége ("állapot/eV·atom" egységekben).

A 7. ábrán mutatjuk be az amorf $Ni_{50}Zr_{50}$ és $Cu_{50}Zr_{50}$ ötvözetre elméletileg számolt $N(E)$ állapotsűrűség függvényeket¹⁰, amelyekből itt is hiányoznak a finom részletek. Jól megfigyelhető a 3d- és 4d-állapotok felhasadása két elkülönülő csúcsra, a Zr 4d-állapotok dominanciájával a Fermi-nívó környezetében. Fontos megemlíteni még, hogy a Cu 3d-csúcs mélyebben van a Fermi-nívó alatt, mint a Ni 3d-csúcs (a kristályos sztöchiometrikus $NiZr_3$ és $CuZr_3$ ötvözetekre végzett sáv szerkezet-számolás eredménye⁵ ezzel jó összhangban van). Ez azt is jelenti, hogy a Cu 3d-állapotok kisebb mértékben fednek át (hibridizálnak) a Zr 4d-állapotokkal, mint a Ni 3d-állapotok. Ennek következtében eltérő lesz a Ni-Zr és Cu-Zr atompárok közötti kötési energia is, ami a két amorf ötvözet kémiai rövidtávú rendjének (chemical short-range order: CSRO) különbözőségében is megnyilvánul.¹⁰

⁸ W. Jank, Ch. Hausleitner and J. Hafner, *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 4477 (1991); fcc-Ni és Ni olvadék esetére ld. még: R. Arnold and H. Sobrig, *J. Non-Cryst. Sol.* **189**, 129 (1995)

⁹ A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1982 (1992)

¹⁰ D. Nguyen Manh, D. Mayou, F. Cyrot-Lackmann and A. Pasturel, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, 1309 (1987)



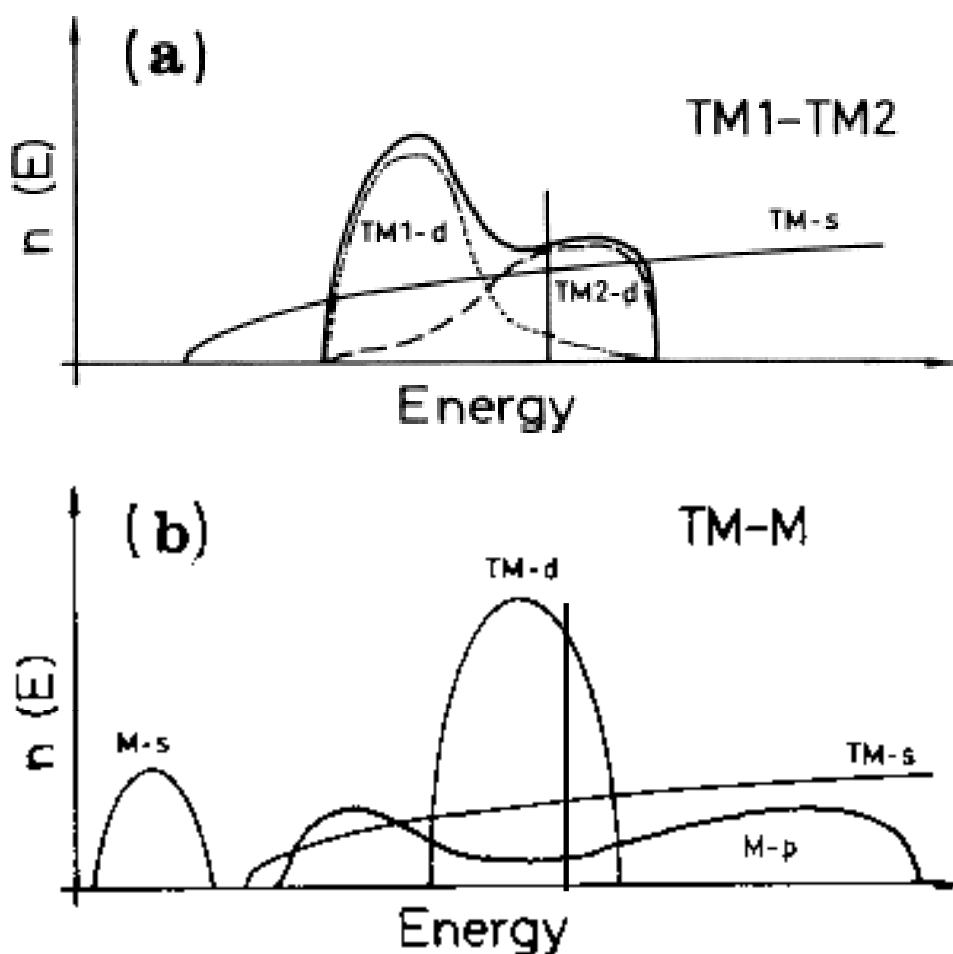
7. ábra Amorf $Ni_{50}Zr_{50}$ és $Cu_{50}Zr_{50}$ ötvözetek $N(E)$ állapotsűrűségei¹⁰.

Az eddig tárgyalt, korai (pl. Zr) és késői (pl. Ni) átmeneti fémekből álló ötvözetek, valamint az ezután ismertetendő, a késői átmeneti fémek és az ún. metalloidok (pl. P és B) által alkotott ötvözetek elektronszerkezeti sajátosságainak sematikus képét a 8. ábrán mutatjuk be Hausleitner és Hafner munkája¹¹ nyomán.

Az átmeneti fém – átmeneti fém rendszerekben (8a. ábra) a kétféle fém d-sávja némileg elkülönülten jelenik meg; az ilyen típusú elektronszerkezetet nevezzük "felhasadt d-sávoknak". A késői átmeneti fém komponens (TM1) d-sávja nagyrészt jóval E_F alatt, míg a korai átmeneti fém komponens (TM2) d-sávja E_F körül helyezkedik el. Az s-típusú vezetési elektronok (TM-s) állapotai egy közös, közel szabadelektron viselkedésű, parabolikus sávot alkotnak (a valóságban az ábrázoltnál arányaiban jóval kisebb állapotsűrűséggel). A Fermi-nívó pontos helyzetét és $N(E_F)$ tényleges értékét a kémiai összetétel szabja meg.

Ezel szemben az átmeneti fém – metalloid rendszerekben (8b. ábra) az átmeneti fém (TM) d-sávja a Fermi-nívó körül lokalizálódik, míg s-állapotai egy kiterjedt, közel szabadelektron sávot alkotnak. A metalloid (M) komponens s-állapotai mélyen a Fermi-szint alatt lokalizáltak, a p-elektronjaik pedig kötő és nem kötő állapotokba (bonding-antibonding states) rendeződnek a Fermi-szint alatt, illetve fölött, miközben E_F körül az állapotsűrűségük erősen lecsökken.

¹¹ Ch. Hausleitner and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 5689 (1993)



8. ábra Sematikus állapotsűrűség függvények (a) késői(TM1)-korai(TM2) átmeneti fémekből és (b) késői átmeneti fémből (TM) és metalloidból (M) álló amorf ötvözetekre Hausleitner és Hafner munkála¹¹ nyomán.

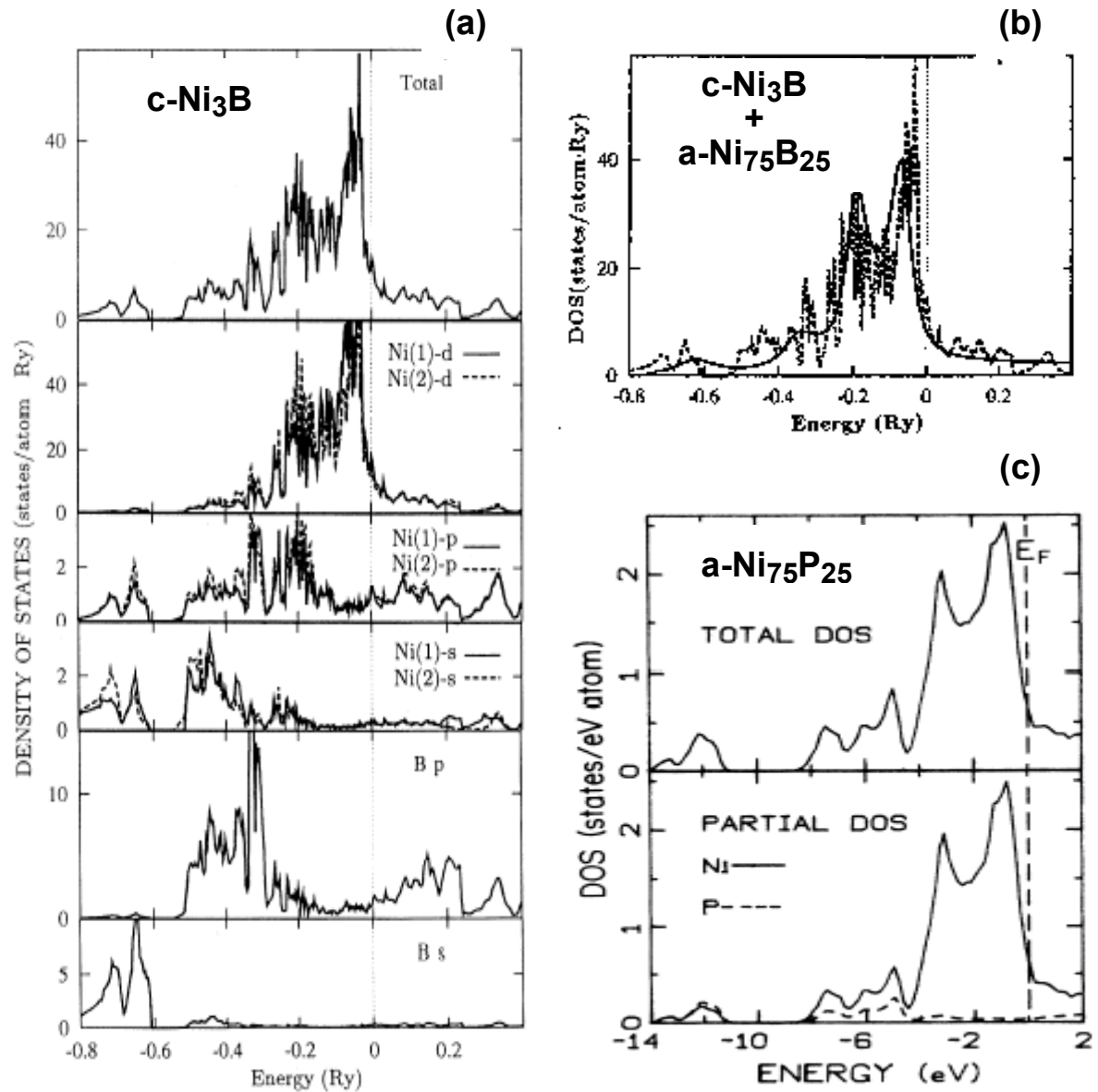
Az átmeneti fém – metalloid fémüvegek ezen tárgyalt jellegzetességeit jól megfigyelhetjük a 9. ábrán, amelyen az elméletileg számolt $N(E)$ állapotsűrűség függvényeket mutatjuk be (a) a Ni_3B vegyületfázisra¹², (b) az azonos összetételű amorf és kristályos $Ni_{75}B_{25}$ ötvözetre¹³ és (c) az amorf $Ni_{75}P_{25}$ ötvözetre¹⁴. Látható, hogy a Fermi-nívó körüli állapotsűrűséget a Ni 3d-állapotok uralják, a csak s- és p-típusú vegyértékelektronokkal rendelkező metalloid elemek számottevő, de a Ni 3d-elektronoknál még így is jóval kisebb $N(E)$ járulékot lényegében csak mélyen a Fermi-nívó alatt adnak. A kristályos és amorf Ni-metalloid ötvözeteken végzett fotoelektron-spektroszkópiai vizsgálatok¹⁵ ezt a képet messzemenően megerősítik. Az is megállapítható, hogy – ugyanúgy, mint a tiszta fémeknél és a korai-késői átmeneti fém ötvözeteknél – az $N(E)$ állapotsűrűség függvények nagyon hasonlóak a szerkezetileg rendezett és rendezetlen azonos összetételű fázisokra a fém-metalloid ötvözetek esetében is, és a rendezetlenség fő hatása az állapotsűrűség függvény “kisimulása”.

¹² A.M. Bratkovsky, S.N. Rashkeev and. G. Wendin, *Phys. Rev. B* **48**, 6260 (1993)

¹³ A.M. Bratkovsky, S.N. Rashkeev, A.V. Smirnov and. G. Wendin, *Europhys. Lett.* **26**, 43 (1994)

¹⁴ S.S. Jaswal, *Phys. Rev. B* **34**, 8937 (1986)

¹⁵ A. Amamou, D. Aliaga Guerra, P. Panissod, G. Krill and R. Kuentzler, *J. Phys. (Paris)* **41**, C8-396 (1980)



9. ábra Amorf és kristályos Ni-metalloid ötvözetek elméletileg számolt $N(E)$ állapotsűrűség függvényei: (a) kristályos Ni_3B vegyületfázis¹² (külön feltüntetve az állapotsűrűségeket az s-, p- és d-sávokra, mind a Ni, mind a B atomokra; Ni(1) és Ni(2) a Ni_3B szerkezetben előforduló kétféle koordinációjú Ni atomot jelöli); (b) a kristályos Ni_3B vegyületfázis (szaggatott vonal) és az amorf $\text{Ni}_{75}\text{B}_{25}$ ötvözet (folytonos vonal) állapotsűrűségeinek összehasonlítása¹³; (c) az amorf $\text{Ni}_{75}\text{P}_{25}$ ötvözet teljes (felső ábra), valamint Ni és P szerinti parciális (alsó ábra) állapotsűrűsége¹⁴.

C. Elektron-elektron kölcsönhatások, a ferromágnesség sávmodellje

A III.A fejezetben az egymással nem kölcsönható vezetési elektronok egy-részecske állapotainak hullámfüggvényeit és sajátenergiáit tárgyaltuk. A kristályrács periodikus potenciálterét az $U(\mathbf{r})$ egy-részecske potenciállal vettük figyelembe, míg a többi elektron hatását teljesen elhanyagoltuk.

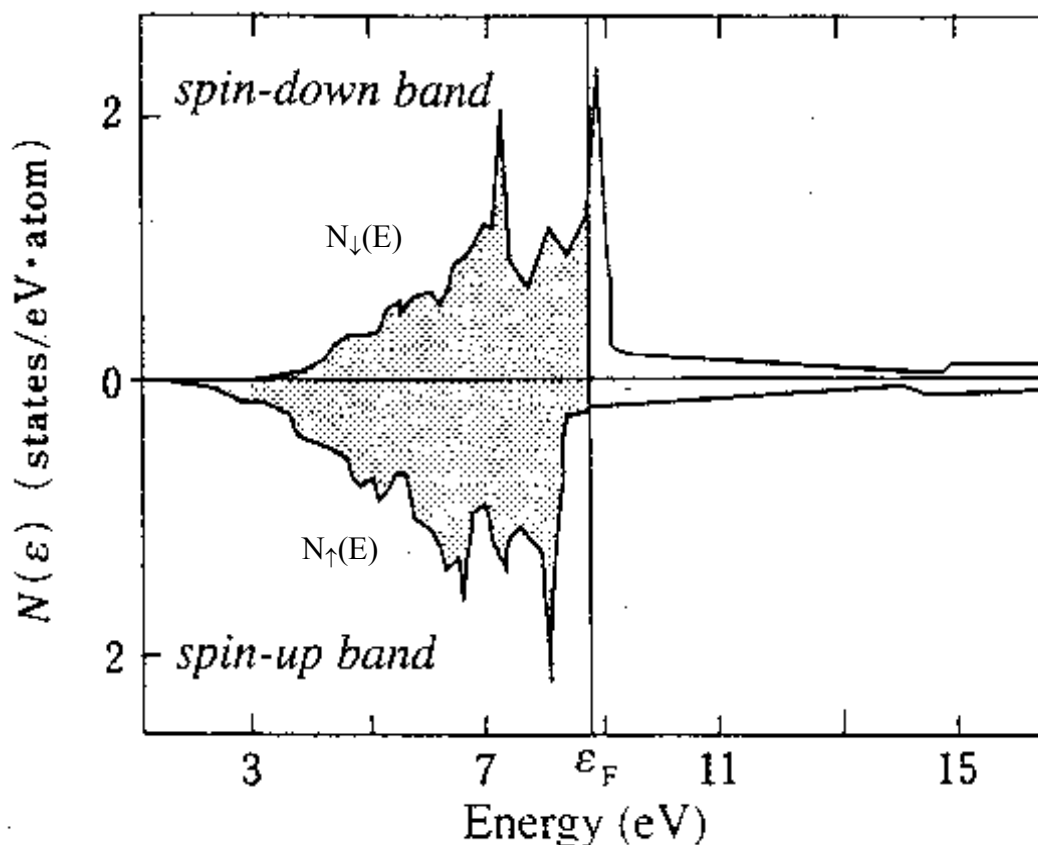
A fémek elektronszerkezeti tulajdonságainak pontosabb leírásához azonban a fém összes N elektronját leíró, a térbeli koordináta (\mathbf{r}) mellett a spinállapotról (s) is számot adó $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2, \dots, \mathbf{r}_Ns_N)$ ún. N -részecske hullámfüggvényre vonatkozó Schrödinger egyenletet kell megoldani, amiben a kinetikus energia tag és az iontörzsek hatását leíró potenciál mellett az elektronok egymással való kölcsönhatását leíró tagot is figyelembe kell venni. Az elektronok kölcsönhatását tartalmazó tag két részből áll: az egyik az ún. "direkt" tag, amelyik leírja az elektrontöltések közötti taszító Coulomb-kölcsönhatást (elektron-elektron korreláció), míg az ún. "kicserélődési" tag ad számot az elektronspínok közötti kölcsönhatásról (kicserélődési kölcsönhatás). Mivel ez utóbbi tag egy integrál operátor kifejezés, kicserélődési integrálnak (I) is szokták nevezni és végső soron ez felel a ferromágnesség (spontán mágnesezettség) megjelenéséért. Azért lép fel ez a tag, mert a Pauli-féle kizárási elv megköveteli, hogy az N -részecske rendszer hullámfüggvénye antiszimmetrikus legyen, azaz előjelet váltson, ha argumentumában két tetszőleges elektront felcserélünk, azaz "kicseréljük" őket és innen ered a "kicserélődési" tag elnevezés.

Stoner¹⁶ már elég korán felvetette, hogy a "kicserélődési energia" tag alapján a sávmodell keretei között értelmezni lehet a spontán mágnesezettség felléptét. Nevezetesen, feltételezte, hogy a d-elektronok $N(E)$ állapotsűrűsége két alsávból áll: $N_{\uparrow}(E)$ a \uparrow -spinű és $N_{\downarrow}(E)$ a \downarrow -spinű elektronokra. Megmutatta, hogy bizonyos feltételek teljesülése esetén az elektronrendszer energiája csökkenhet, ha az $N_{\uparrow}(E)$ és $N_{\downarrow}(E)$ d-elektron alsávok egymáshoz képest eltolódnak (megállapodás szerint az $N_{\uparrow}(E)$ alsáv a csökkenő, az $N_{\downarrow}(E)$ alsáv a növekvő energiák felé). Ezt az eltolódást az energisávok "felhasadásának" nevezzük és a felhasadás értékét Δ -val jelöljük. A felhasadás következtében megváltozik mind az elektronok kinetikus energiája, mind az egyes alsávok relatív betöltöttsége, mivel az $N_{\downarrow}(E)$ alsávban elektronoknak kell átmenni az $N_{\uparrow}(E)$ alsávba, hogy a kiegyenlítődés után a Fermi-szint azonos legyen mindkét alsávban. Ez a d-alsávok közötti elektronátrendeződés viszont megváltoztatja a kicserélődési energia tagot. Stoner¹⁶ azt találta, hogy ha az $I \cdot N(E_F) > 1$ feltétel teljesül, ahol $N(E_F)$ az eredeti teljes állapotsűrűség a Fermi-nívónál, akkor az elektronrendszer összenergiája csökken a két d-alsáv véges Δ felhasadásával. Ez egyúttal azt jelenti, hogy mivel a felhasadás után a két d-alsávban található elektronok száma (N_{\uparrow} és N_{\downarrow}) nem lesz többé azonos, így lesz eredő spontán mágnesezettség, azaz $M = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$ zérustól különböző lesz (itt μ_B a Bohr magneton jele). Ezt a képet hívják a ferromágnesség Stoner-féle sávmodelljének, vagy mivel ebben a képben a ferromágnességet a delokalizált (itineráns = bolyongó) elektronok közötti kölcsönhatásból származtatjuk, a ferromágnesség itineráns modelljének is nevezik.

Ma már megfelelő szilárdtestelméleti módszerek² állnak rendelkezésre, amelyekkel az $N(E)$ állapotsűrűséget megbízhatóan meg lehet határozni az elektron-elektron kölcsönhatások pontos figyelembevételével, így egzakt módon tárgyalható a spontán mágnesezettség megjelenése is.

¹⁶ E.C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A165**, 372 (1938)

A 10. ábra mutatja a felhasadt sávszerkezetet fcc-Ni esetén az ún. "spin-polarizáció" (vagyis kicserélődési kölcsönhatás) figyelembevételével elvégzett elméleti számolás¹⁷ alapján. Ebben az esetben a felhasadás olyan, hogy az $N_{\uparrow}(E)$ sáv teljesen betöltött és a Fermi-nívó az $N_{\downarrow}(E)$ alsávban helyezkedik el. Az I kicserélődési integrál és a ferromágneses fém vagy ötvözet állapotossűrűség függvényének aktuális alakja szabja meg, hogy a Δ felhasadás milyen mértékű lesz és hogy a ferromágneses állapotban hol lesz a Fermi-szint. Mindezek pedig megszabják a két d-alsáv betöltöttségét, amelyek különbsége adja a mágnesezettséget: $M = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$.



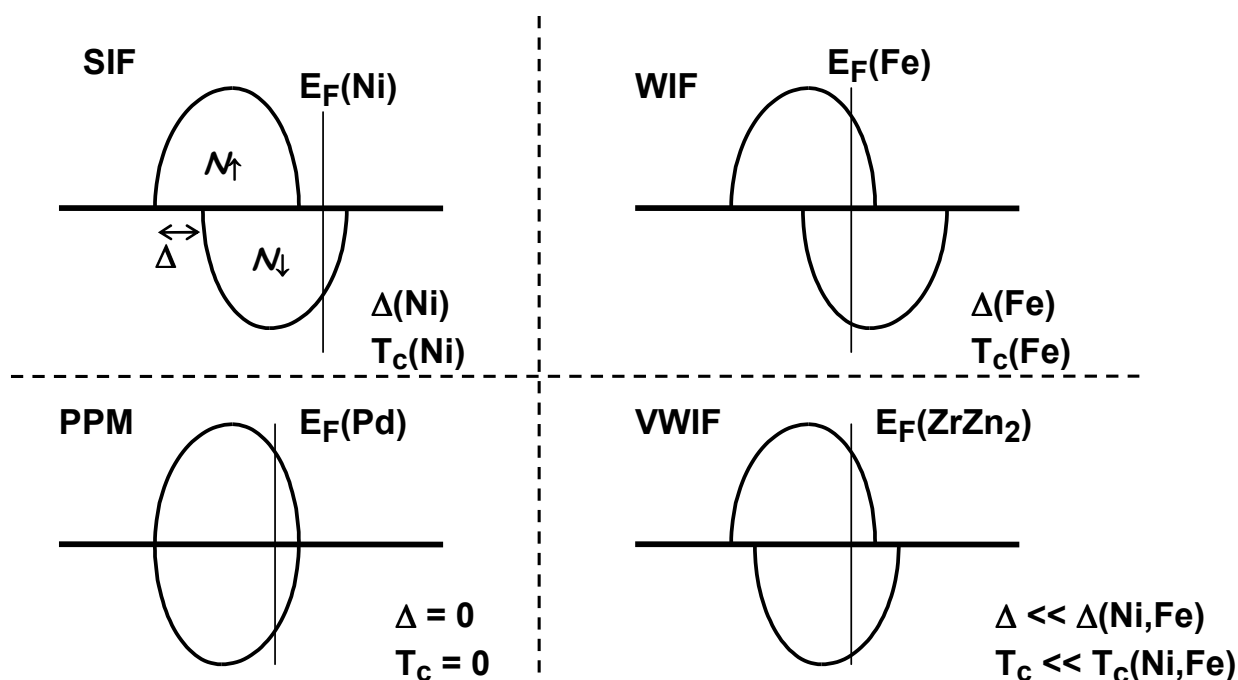
10. ábra Spin-polarizált állapotossűrűség számolás eredménye fcc-Ni fémre¹⁷.

A 11. ábra sematikusan mutatja azokat a lehetőségeket, ahogyan a két d-alsáv felhasadhat és a Fermi-nívó elhelyezkedhet az alsávokhoz képest.

Paramágneses fémekben ($T_c = 0$) értelemszerűen nincs felhasadás, azaz $\Delta = 0$. Felhasadás hiányában viszont a \uparrow és \downarrow d-alsávok $N(E)$ állapotossűrűségei azonosak, így a betöltöttségeik is egyformák, azaz $M = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = 0$ lesz. Paramágneses fémre azt kapjuk tehát, hogy $\Delta = 0$ és $M = 0$, összhangban az elvárásainkkal. Egy ferromágneses anyag Curie-pontja (T_c) az a hőmérséklet, ahol a spontán mágnesezettség megszűnik. A sávmodellben gondolkodva ez annak felel meg, hogy a Curie-pontnak megfelelő termikus energia, azaz $k_B T_c$ egyenlő lesz a kicserélődési felhasadással, azaz $k_B T_c = \Delta$. Az elméleti sávszerkezet számolásokból adódó Δ

¹⁷ D.A. Papaconstantopoulos: *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum Press, New York, 1986).

értékek általában valóban jól skáláznak a T_c -vel, de a számolt T_c értékek általában nagyobbak a kísérletileg meghatározott Curie-hőmérsékleteknél. Meg kell azt is jegyezni, hogy a sávmodell alapján azt várnánk, hogy a Curie-hőmérséklet felett, ahol megszűnik a felhasadás, mágneses momentumok sem lesznek, mert $M = 0$ lesz. Ezzel szemben a kísérletek szerint egyértelműen léteznek lokalizált mágneses momentumok $T > T_c$ esetén is. Ez utóbbi tényt spin-fluktuációk feltételezésével szokták értelmezni (ld. például Mizutani könyvét²).



11. ábra Sematikus d-állapotsűrűség függvények a \uparrow és \downarrow d-alsávok Stoner-féle sávmodellben lehetséges elrendeződéseinek szemléltetésére. Jelölések: SIF (=strong itinerant ferromagnet): "erős" itineráns ferromágnes; WIF (= weak itinerant ferromagnet): "gyenge" itineráns ferromágnes; VWIF (= very weak itinerant ferromagnet): "nagyon gyenge" itineráns ferromágnes; PPM: Pauli-paramágneses fém. Az "erős ferromágnesség" elnevezés arra utal, hogy a kicserélődési kölcsönhatás elegendően erős ahhoz, hogy a felhasadás következtében a többségi spinű (megállapodás szerint: \uparrow) d-alsávot teljesen lehúzza a Fermi-szint alá. Ennek megfelelően a "gyenge ferromágnesség" azt fejezi ki, hogy az adott esetben a kicserélődési kölcsönhatás ehhez nem elég "erős". Ebben a terminológiában az fcc-Ni és fcc/hcp-Co fém ferromágnessége "erős", míg a bcc-Fe fém "gyenge" ferromágnes. Láthatjuk, hogy ez a terminológia nem a momentumok vagy a Curie-hőmérséklet nagysága, hanem az elektron-sáv szerkezet szerint osztályozza a ferromágneses anyagokat. A "nagyon gyenge ferromágnesség" arra utal, amikor a kicserélődési kölcsönhatás tényleg nagyon kicsi, így a felhasadás valóban gyenge. Ilyen állapot csak ötvözetek esetén jöhet létre, mint azt majd a saját eredményeinknél ismertetjük később.

D. Elektronszerkezet és makroszkopikus anyagtulajdonságok kapcsolata

1. Elektronfajhő

Az elektrongáz c_{el} fajhője a következő kifejezéssel írható le^{2,18}:

$$c_{el} = (\pi^3/3) k_B^2 T N(E_F). \quad (1)$$

Nem ferromágneses fémekben a lineáris elektronfajhő mellett jelentős még a fononok T^3 -os járuléka (Debye-fajhő), így alacsony hőmérsékleteken (tipikusan az 1 – 10 K tartományban) a teljes fajhő a

$$c = \gamma T + \beta T^3 \quad (2)$$

alakban írható fel¹⁸, ahol

$$\gamma = (\pi^3/3) k_B^2 N(E_F) \quad (3)$$

az elektronfajhő együtthatója és

$$\beta = (12/5) \pi^4 R (T/\Theta_D)^3 \quad (4)$$

a fonon tag együtthatója, R az univerzális gázállandó, Θ_D pedig a Debye-hőmérséklet. A γ és β együtthatók a kísérleti fajhőadatokból nyerhetők a (2) kifejezés alapján.

Ha az elektron-fonon és elektron-elektron kölcsönhatások nem hanyagolhatók el, akkor

$$\gamma = (\pi^3/3) k_B^2 (1 + \lambda_{ep} + \lambda_{sf}) N(E_F), \quad (5)$$

ahol a λ_{ep} és λ_{sf} együtthatók az elektron-fonon kölcsönhatás, illetve az elektron-elektron kölcsönhatásból eredő spin-fluktuációk miatt fellépő fajhőerősítési tényezők.

Az általunk az elektronfajhő-járulékkal kapcsolatban vizsgált rendszerekben (Ni-metalloid amorf ötvözetekben és (Ni,Cu)-(Ti,Zr) fémüvegekben) a Pauli-paramágnesség nem túl erős, ezért a λ_{sf} spin-fluktuációs paraméter jó közelítéssel elhanyagolható. Megemlítjük, hogy egy részletes elemzés szerint¹⁹ $\lambda_{sf} \leq 0.01$ a Cu-Zr rendszerben és $\lambda_{sf} \leq 0.1$ a Ni-Zr rendszerben, az utóbbi esetben legalábbis 70 at.% Ni alatti koncentrációig.

Szupravezetést mutató anyagokban a λ_{ep} elektron-fonon erősítési tényező a T_{cr} szupravezetési kritikus hőmérséklet és a Debye-hőmérséklet ismeretében az általánosan használt McMillan-formula²⁰ segítségével becsülhető meg, amennyiben $\lambda_{ep} \leq 1$, ami a vizsgált rendszerekben teljesült. A szakirodalomban a (Ni,Cu)-(Ti,Zr) fémüvegekre publikált T_{cr} és Θ_D adatok felhasználásával meghatároztam [B5] ezen ötvözetekben λ_{ep} értékét az összetétel függvényében a McMillan formula alapján és ennek a segítségével leszármaztattam a kísérletileg mért fajhőadatokból a Fermi-nívón vett állapotsűrűséget. A Ni-metalloid rendszerek nem mutatnak szupravezetést és ezekre az ötvözetekre a λ_{ep} paraméter elhanyagolható.

Az elektronfajhő egy független becslése nyerhető a szupravezetés kritikus terének T_{cr} közelében mért hőmérsékletfüggéséből²¹ is. A szakirodalomban a Ni-(Ti,Zr) fémüvegekre publikált ilyen adatokat is kiértékeltem [B5] és azt találtam, hogy nagyon jó egyezésben vannak a közvetlen fajhőmérésekből kapott elektronfajhő értékekkel.

¹⁸ T.B. Massalski and U. Mizutani, *Progr. Mater. Sci.* **22**, 151 (1978); U. Mizutani, *Progr. Mater. Sci.* **28**, 97 (1983)

¹⁹ E. Batalla, Z. Altounian and J.O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. B* **31**, 577 (1985)

²⁰ W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968)

²¹ Z. Altounian and J.O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. B* **27**, 4149 (1983)

2. Mágneses szuszeptibilitás

Spontán mágnesezettséggel nem rendelkező fémekben a teljes szuszeptibilitás (χ_{tot}) két tagból tevődik össze:

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}} \quad (6)$$

Az első tag (χ_{spin}) a vezetési elektronok spinjétől származó Pauli-paramágnességről (PPM) ad számot, a második tag (χ_{orb}) pedig az elektronok orbitális mozgásából adódó járulékok.

A vezetési elektronok spinszuszeptibilitását szabadelektron közelítésben² a

$$\chi_P = \mu_B^2 N(E_F) \quad (7)$$

Pauli-szuszeptibilitás adja. Ez a mennyiség első közelítésben általában hőmérséklettől független, illetve nem túl magas hőmérsékleteken egy $(1 + A T^2)$ alakú hőmérsékletfüggéssel jellemezhető.

Ha az elektronok közötti kicserélődési kölcsönhatás jelentős, akkor a szuszeptibilitás felerősödik a Pauli-szuszeptibilitáshoz képest. Ezt az ún. "Stoner-erősítésű" szuszeptibilitást a

$$\chi_{PS} = S \chi_P = \mu_B^2 N(E_F) / [1 - I N(E_F)] \quad (8)$$

kifejezés adja meg, ahol

$$S = 1 / [1 - I N(E_F)] \quad (9)$$

a Stoner-féle erősítési tényező, I pedig az elektron-elektron kölcsönhatást jellemző kicserélődési integrál.

A ferromágnesség itineráns elektron modelljében a Stoner-tényező divergálása (végtelenhez tartása) jellemzi a spontán mágnesezettség felléptét. Ez akkor következik be, ha $I N(E_F) > 1$. Ez a Stoner-féle feltétel teljesül a Fe, Co és Ni átmeneti fémekre. Ha $I N(E_F) < 1$, de elegendően nagy, akkor a Stoner-erősítési tényező igen jelentős lehet. Például a "majdnem ferromágneses" Pd fémre $S = 4,46$ az elméleti sávszerkezet számolások szerint³.

Az orbitális szuszeptibilitást az alábbi három tag összegeként szokás hagyományosan felírni²²:

$$\chi_{\text{orb}} = \chi_{VV} + \chi_L + \chi_{\text{dia}} \quad (10)$$

Ezek a tagok sorban megfelelnek a Van Vleck-féle paramágnesség (χ_{VV}), a vezetési elektronoktól eredő Landau-féle mágnesség (χ_L) és a Langevin-féle diamágnesség (χ_{dia}) általánosított kifejezéseinek. Ezen szuszeptibilitás járulékok közül az elsőre és a harmadikra mindig teljesül, hogy $\chi_{VV} > 0$, illetve $\chi_{\text{dia}} < 0$. Ezzel szemben átmeneti fémekben²² χ_L értéke akár pozitív, akár negatív is lehet, és nagysága összemérhető lehet a χ_{dia} tagéval (a Landau-féle eredmény²³, miszerint $\chi_L = -1/3 \chi_P$, valójában csak a szabadelektron gázra vonatkozik). Továbbá azt is megállapították²², hogy mivel a χ_{dia} tag kiszámításánál a Wigner-Seitz-cellán belüli összes betöltött elektronállapotot figyelembe kell venni, így nem csak a törzselektronoknak lesz járuléka ($\chi_{\text{dia,core}}$) ehhez a taghoz, hanem a vegyértékelektronoknak (valence electrons) is ($\chi_{\text{dia,valence}}$), így az eredő általánosított diamágneses szuszeptibilitás alakja a következő lesz:

$$\chi_{\text{dia}} = \chi_{\text{dia,core}} + \chi_{\text{dia,valence}} \quad (11)$$

²² J. Benkowitsch and H. Winter, *J. Phys F* **13**, 991 (1983)

²³ L.D. Landau, *Z. Phys.* **64**, 629 (1930)

A 49-ig terjedő rendszámú tiszta fémekre Banhart és munkatársai²⁴ számolták ki χ_{dia} értékét. Az így kapott χ_{dia} értékek a szabad atom és a szabad ion diamágneses szuszceptibilitás értékei közé esnek, és az ezektől való eltérés egyes fémeknél akár $20 \cdot 10^{-6}$ emu/mol is lehet.

Paramágneses fémekben a vezetési s-elektronok külső mágneses tér általi spin-polarizációja a Fermi-féle hiperfinom (vagy kontakt) kölcsönhatás révén megjelenik az atommag helyén^{1,2}, ezért a paramágneses fémekben elhelyezkedő atommagokon mérhető mágneses rezonancia (NMR) jel rezonanciafeltétele el fog térni a nemfémekben található atommag rezonanciafeltételétől. Ez a különbség az ún. Knight-eltolódás (K), ami az előzők alapján arányos a vezetési elektronok χ_P Pauli-suszceptibilitásával, így a Knight-eltolódást szokás felírni az alábbi alakban is:

$$K = \alpha \chi_P, \quad (12)$$

ahol α az ún. hiperfinom csatolási állandó. Mivel a (7) kifejezés alapján χ_P függ az $N(E_F)$ mennyiségtől, a (12) kifejezés szerint a Knight-eltolódás is hordoz elektronszerkezeti információt, amit majd ki fogunk használni egy esetben a későbbi tárgyalás során.

²⁴ J. Banhart, H. Ebert, J. Voigtländer and H. Winter, *J. Magn. Magn. Mater.* **61**, 221 (19986)

IV. IRODALMI ÁTTEKINTÉS: NIKKEL ALAPÚ ÖTVÖZETEK ELEKTRONSZERKEZETE ÉS MÁGNESES TULAJDONSÁGAI

A. Ni-metalloid ötvözetek

1. Merev sáv modell: d-sávok feltöltődése a metalloid sp-elektronokkal

Mint azt a III.A fejezetben tárgyaltuk, adott kristályszerkezet esetén az $N(E)$ elektronállapot-sűrűség függvény alakja igen hasonló az egyes átmeneti fémekre, különösen ha a periódusos rendszerben szomszédos elemeket hasonlítunk össze egymással (ld. a 2. ábrán a Pd és Ag fémek esetét). A Fermi-nívó természetesen máshol lesz az eltérő rendszámú fémekre az eltérő vegyértékelektronszám miatt. Ezek a felismerések tulajdonképpen már az 1930-as években megszülettek – tehát jóval azelőtt, hogy megbízható $N(E)$ számolásokat lehetett volna végezni – és ez jelentette az alapját az átmeneti fémek ún. “merev sáv” modelljének (a merev sáv modell korábbi irodalmára vonatkozólag Hoare²⁵, valamint Malozemoff és munkatársai^{26,27} közleményeire utalunk). A merev sáv modell szerint egy adott átmeneti fém sorban (3d, 4d vagy 5d) a mért elektronfajhót, ami $N(E_F)$ -fel arányos (ld. (1) egyenlet), az elektron/atom (e/a) arány függvényében ábrázolva a kapott görbére azt mondhatjuk, hogy az az $N(E)$ elektronállapot-sűrűség függvényt reprezentálja. Például az fcc Rh-Pd és Pd-Ag ötvözetekre vagy a bcc Ti-V és V-Cr ötvözetekre az 1960-as években így megállapított görbék²⁵ jól írják le mai ismereteink szerint is $N(E_F)$ -nek az ötvözőkoncentrációval való változását ezen rendszerekben.

A fémüvegek kutatásában az 1970-es években főleg az átmeneti fém – metalloid típusú amorf ötvözetek voltak előtérben és az ígéretes lágymágneses alkalmazások miatt igen kiterjedten vizsgálták a telítési mágnesszettség (M_s) változását a metalloidtartalommal²⁸. Azt találták, hogy M_s közel lineárisan csökken a metalloidtartalom növelésével és elég magas metalloid koncentrációnál a ferromágnesség meg is szűnhet. Mivel ekkor elektronszerkezet számításokat még nem lehetett végezni a szerkezetileg rendezetlen rendszerekre, a telítési mágnesszettség megfigyelt változását az átmeneti fém – metalloid rendszerek esetén is ugyanabban a merev sáv képben magyarázták, ami korábban az átmeneti fémek mind egymással, mind nem átmeneti fémekkel alkotott ötvözeteinek mágneses viselkedésére korábban használhatónak bizonyult²⁹. Feltételezték, hogy a merevnek tekintett átmeneti fém d-sávokban lévő betöltetlen állapotokat egyszerűen feltöltik a beötvözött metalloid atomok külső, sp-típusú vegyértékelektronjai és eközben a Fermi-nívó egyre feljebb tolódik a metalloidtartalom növelésével. A d-állapotok betöltődésével csökken a kompenzálatlan elektronspínok száma, így csökken az egy atomra jutó mágneses momentum. A telítési mágnesszettségnek az átmeneti fém – metalloid fémüvegekben megfigyelt összetétel-függését összevetve a kristályos átmeneti fém ötvözetekre korábbról már jól ismert Slater-Pauling-görbével azt a következtetést lehetett levonni a merev sávok feltöltődésének modellje alapján, hogy a B atomok 1,6, a P atomok 2,4 elektront “adnak át” a fématomokhoz.²⁸ Ez az eredmény a töltésávitelre (charge transfer) a két metalloid összehasonlításában kvalitatívan megfelel elvárásainknak, minthogy a B esetén a külső elektronkonfiguráció s^2p^1 , míg a P esetén s^2p^3 .

²⁵ F.E. Hoare, in: P.A. Beck (ed.), *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements* (Wiley, New York, USA, 1963), p. 29

²⁶ A.R. Williams, V.L. Moruzzi, A.P. Malozemoff and K. Terakura, *IEEE Trans. Magn.* **19**, 1983 (1983)

²⁷ A.P. Malozemoff, A.R. Williams, V.L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* **29**, 1620 (1984)

²⁸ R.C. O’Handley, in: F.E. Luborsky (ed.), *Amorphous Metallic Alloys* (Butterworths, London, 1983), p. 257

²⁹ J. Crangle, in: P.A. Beck (ed.), *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements* (Wiley, New York, USA, 1963), p. 51

Ezen megfelelés ellenére a merev sáv modell ilyen formában való alkalmazását illetően már nagyon korán komoly kritikák merültek fel^{26-28,30}. Alben és munkatársai³⁰ például azt javasolták, hogy a mágneses momentum csökkenése nem a töltésátvitel miatt van, hanem annak a következménye, hogy valójában kovalens kémiai kötések alakulnak ki az átmeneti fém d-állapotok és a metalloiddok (elsősorban p-típusú) állapotai között (ez az ún. p-d hibridizáció) és emiatt a mágnességért felelős átmeneti fém elektronok d-jellege csökken. Ilyen kötések kialakulását és a mágneses momentum csökkenését Fe_2Ni_2 és $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{B}$ atomklaszterekre végzett számolások is igazolták³¹.

Ez volt a helyzet az 1970-es évek végén és az 1980-as évek elején, amikor elkezdünk foglalkozni a Ni-metalloid fémüvegekkel. Akkori célkitűzésünk a paramágneses Ni-metalloid ötvözetek mag mágneses rezonancia (nuclear magnetic resonance = NMR) vizsgálata volt¹ és ehhez óhatatlanul szükséges volt ezen anyagok mágneses tulajdonságainak ismerete. Ez egyrészt azért volt hasznos, mert az NMR-rel mérhető paraméterek közül a Knight-eltolódás és a spin-rács relaxációs idő hasonló elektronszerkezeti jellemzőktől függ, mint a Pauli-szuszeptibilitás. Ugyanakkor már korábban ismert volt, hogy – a kristályos Ni alapú ötvözetekhez hasonlóan³² – a PM-FM átmenet környékén az amorf Ni-metalloid rendszerekben is erős mágneses inhomogenitások ($5-10 \mu_B$ nagyságú, ún. “óriás” momentumú Ni-dús paramágneses klaszterek) fordulhatnak elő³³, amelyek nagy szórt mágneses tere viszont az NMR jel pontos megfigyelését zavarhatja vagy akár lehetetlenné is teheti.

Ezen kutatások során olyan problémák merültek fel a Ni-metalloid rendszereken korábban ismert, illetve általunk újonnan elért kísérleti eredmények kapcsán, amelyek semmiképpen nem voltak értelmezhetőek a merev sáv feltöltődési modell keretében. Ugyanakkor a szilárdtestelméleti módszerek és a számítástechnikai lehetőségek akkori állapota még nem tette lehetővé ezen kérdések megválaszolását sem a kovalens kötések alapuló modell keretében, sem közvetlen sávszerkezet számolások révén.

2. Motiváció: a merev sáv modell korlátai és a PM-FM átmenet Ni-metalloid rendszerekben

A Ni-metalloid ötvözetek azért voltak jelentősek a merev sáv modell korlátainak felismerése szempontjából, mert a Ni ferromágnességét a metalloiddok kisebb ötvözőkoncentrációnál képesek kioltani, mint a Fe és Co fémek esetében és így elérhető volt a paramágneses állapot homogén Ni-metalloid rendszerekben. Ez egyúttal lehetővé tette azt is, hogy egy szerkezetileg rendezetlen ötvözetben tanulmányozhassuk a PM-FM átmenetet az összetétel függvényében.

Mindezek alapján három fő problémakör volt, ami a kutatásainkat a Ni-metalloid ötvözetek elektronszerkezetével és mágneses tulajdonságaival kapcsolatban motiválta.

³⁰ R. Alben, J.I. Budnick and G.S. Cargill, III, in: J.J. Gilman and H.J. Leamy (eds.), *Metallic Glasses* (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1978), p. 304

³¹ R.P. Messmer, *Phys. Rev. B* **23**, 1616 (1981)

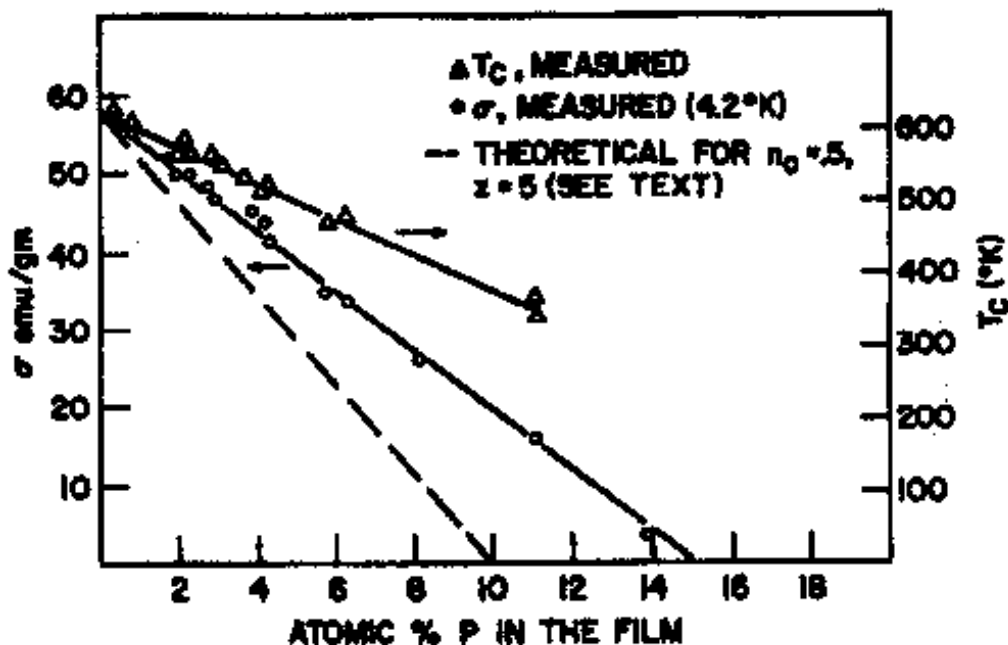
³² A. Amamou, F. Gautier and B. Loegel, *J. Phys. F* **5**, 1342 (1975)

³³ A. Amamou and J. Durand, *Commun. Phys.* **1**, 191 (1976)

a) A merev sáv modell nem tud számot adni a Curie-hőmérséklet csökkenéséről

A töltésávitelre a P és B esetén kapott, reálisnak tűnő értékek ellenére nyilvánvaló volt számunkra, hogy a merev sáv modell elvileg is hibás, mivel nem képes számot adni arról a jól ismert tényről, hogy a metalloidek hatására nemcsak M_s , de a Curie-hőmérséklet (T_c) is csökken a legtöbb esetben. Erre példának hozhatjuk fel a Ni-P ötvözetekre vonatkozó régi eredményt³⁴, ami a 12. ábrán látható. A merev sáv modell szerint a feltöltődés a d-sáv betöltetlen állapotait érinti és ez magyarázná M_s csökkenését. A T_c csökkenése ugyanakkor a ferromágnesség sávmodellje keretében azt jelenti, hogy a \uparrow és \downarrow d-sávok felhasadása csökken a metalloidtartalom növelésével. Mai ismereteink szerint egy metalloid elemet ötvözve egy ferromágneses fémhez, az történik, hogy a metalloid atomok bevitele miatt a fém mátrix elektron-sávszerkezete módosul és az adott ötvözet $N(E)$ függvényének alakja és az összelektron szám szabja meg, hogy hol lesz a Fermi-nívó és milyen mértékben hasad fel a d-sáv \uparrow és \downarrow spinű alsávokra, mindezek pedig meghatározzák, hogy mekkora lesz az eredő mágneses momentum, illetve Curie-hőmérséklet. Az értekezés téziseinek kifejtése kapcsán (ld. V.A fejezet) ezen gondolatkörre és az azóta elért, jórészt saját kísérleti eredményekre alapozva ismertetjük majd, hogy miképpen képzelhetjük el vázlatosan a Ni-metalloid rendszerekben az elektronszerkezet összetétellel való változását, ami megmagyarázza a kísérleti eredményeket és összhangban van az időközben a szakirodalomban megjelent sávszerkezet számolások eredményeivel.

Mint a saját eredmények későbbi ismertetésénél látni fogjuk, M_s és T_c különböző mértékű relatív csökkenése a tiszta fcc-Ni esetén mért értékekhez képest (ld. a 12. ábrát) külön ellentmondást jelent, ami viszont a minták kémiai homogenitásával kapcsolatos: a lassabban csökkenő T_c arra utal, hogy a mintában sok olyan tartomány van jelen, ahol a Ni-tartalom magasabb a mátrix átlagos kémiai összetételénél.



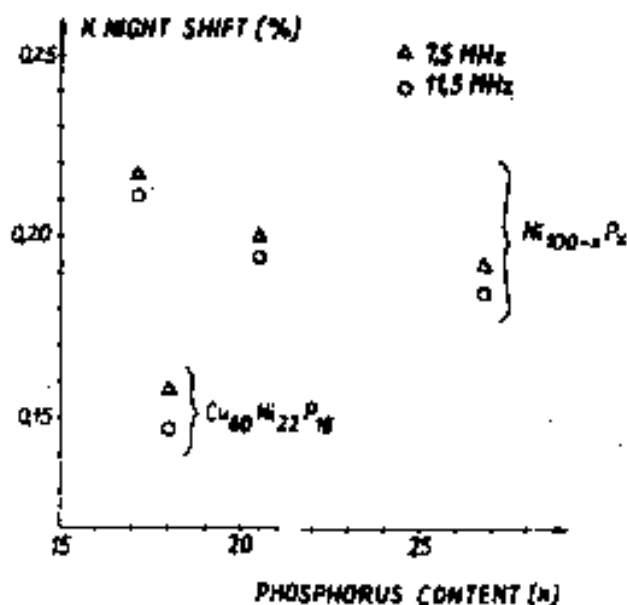
12. ábra Torzult fcc szerkezetű Ni-P ötvözeteken mért telítési mágnesezettség (σ) és Curie-hőmérséklet (T_c) függése a P-tartalomtól Albert és munkatársai³⁴ nyomán. (A szaggatott vonallal jelölt elméleti görbét itt nem tárgyaljuk.)

³⁴ P.A. Albert, Z. Kovac, H.R. Lilienthal, T.R. McGuire and Y. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **38**, 1258 (1967)

b) A merev sáv modell szerint paramágneses ötvözetben $N_d(E_F) = 0$

A merev sáv modell keretében az átmeneti fém d-sávok változatlanok maradnak a metalloidd hozzáadására, és a metalloidd sp-elektronok átmennek a tiszta fémekben betöltetlen d-állapotokba. Elegendő számú elektron átvitele esetén mind a két d-alsáv (\uparrow és \downarrow spinű) teljesen betöltött lesz, nincs eredő mágneses momentum, az ötvözet Pauli-paramágneses viselkedést mutat. A fentiekből következik, hogy a paramágneses állapot elérése után a Fermi-nívónál az állapotsűrűségnek nem várható d-sáv járuléka, azaz $N_{d\uparrow}(E_F) = N_{d\downarrow}(E_F) = 0$ lesz.

A Ni-P típusú fémüvegeken végzett első ^{31}P NMR méréseink³⁵ azt jelezték (13. ábra), hogy a Knight-eltolódás jelentősen lecsökken, ha a Ni atomok egy részét Cu atomokra cseréljük. Ezt csak úgy lehetett értelmezni, hogy a Ni-P fémüvegekben a ^{31}P NMR Knight-eltolódásnak nem csak s-komponense van, hanem d-sávoktól eredő járuléka is. Ebből az következett, hogy a Fermi-nívónál az állapotsűrűség nem lehet zérus, sőt $N_d(E_F)$ összemérhető lehet az $N_s(E_F)$ mennyiséggel. Későbbi részletes NMR és mágneses szuszceptibilitás vizsgálataink³⁶ számos Ni-P és Ni-Cu-P fémüvegen és kristályos vegyületfázison ezeket az eredményeket és következtetéseket messzemenően megerősítették. Ugyanilyen vizsgálatok alapján hasonló következtetésre jutottak Hines és munkatársai³⁷ Ni-(Pd,Pt)-P fémüvegeken is.



13. ábra A ^{31}P NMR Knight-eltolódás (Knight shift) függése amorf $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ ötvözetekben a P-tartalomtól (x), összehasonlítva egy gyorsfűtött $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{22}\text{P}_{18}$ fémüvegben mért értékkel³⁵.

³⁵ I. Bakonyi, K. Tompa, E. Tóth-Kádár and A. Lovas, in: *Magnetic Resonance and Related Phenomena. Proc. XXth Congress AMPERE (Tallinn, 1978)*. Eds. E. Kundla, E. Lippmaa and T. Saluvère (Springer-Verlag, Berlin, 1979), p. 437.

³⁶ I. Bakonyi, I. Kovács, L. Varga, T. Bagi, A. Lovas, E. Tóth-Kádár and K. Tompa, in: *Proc. Conf. on Metallic Glasses: Science and Technology (Budapest, 1980)*. Eds. C. Hargitai, I. Bakonyi and T. Kemény (Central Research Institute for Physics, Budapest, 1981), Vol. 1, p. 165; I. Bakonyi, I. Kovács, A. Lovas, L. Takács, K. Tompa and L. Varga, *ibid.*, Vol. 1, p. 261; I. Bakonyi, H.E. Schone, L.K. Varga, K. Tompa and A. Lovas: *Phys. Rev. B* **33**, 5030 (1986); I. Bakonyi, H. Ebert, W. Socher, J. Voithländer, I. Furó, P. Bánki, A. Lovas and U. Mizutani, *Mater. Sci. Eng.* **99**, 301-304 (1988)

³⁷ W.A. Hines, K. Glover, W.G. Clark, L.T. Kabacoff, C.U. Modzelewski, R. Hasegawa and P. Duwez, *Phys. Rev B* **21**, 3771 (1980)

A Ni-metalloid amorf és kristályos ötvözetek elektronszerkezetének első közvetlen vizsgálatát fotoelektron-spektroszkópiai módszerekkel nagyjából ugyanebben az időben végezték el^{15,38}. Arra a következtetésre jutottak, hogy a 20-25 at.% metalloidot (P és B) tartalmazó ötvözetek d-sávja a Fermi-nívó környékén hasonló az fcc-Ni d-sávjához és hogy az állapotsűrűség E_F -nél még mindig tartalmaz jelentős d-járulékot is, annak ellenére, hogy a néhány rendelkezésre álló elektronfajhő-adat szerint¹⁵ a PM ötvözetekben $N(E_F)$ lényegesen lecsökken az fcc-Ni-hez képest.

Ezen előzmények nyomán kezdeményeztük az 1980-as évek elején az elektronfajhő szisztematikus vizsgálatát különféle Ni-(Cu)-metalloid ötvözetekre és ezeknek a saját, illetve a szakirodalomban található további elektronfajhő-adatoknak az analízisével jobb elképzelést tudtunk kialakítani ezen rendszerek elektronállapot-sűrűség függvényéről, amit majd az alábbiakban ismertetünk.

c) A PM-FM átmenet jellege Ni-metalloid ötvözetekben

Említettük fentebb, hogy a Fe-metalloid és Co-metalloid rendszerekben – legalábbis a kezdeti időkben – az amorf állapotot nem lehetett előállítani olyan magas metalloid-tartalmaknál, hogy a ferromágnesség megszűnjön. Ezért pl. paramágneses Ni-metalloid fémüvegekhez Fe atomokat adalékolva vizsgálták³⁹ a FM állapot megjelenését. Az volt a tapasztalat, hogy a Fe bevitelének hatására már kis koncentrációknál lokalizált momentummal rendelkező tartományok (óriás momentumú klaszterek) alakulnak ki, majd a Fe-tartalom további növelésével ezen tartományok összefüggővé válása (ún. perkolációja) révén lép fel a FM állapot (közbülső Fe-tartalmaknál többnyire egy spin-üveg állapot közbeiktatásával). Az FM állapot elszigetelt momentumok perkolációja révén történő megjelenését inhomogén jellegű PM-FM átmenetnek nevezzük.

Régóta ismert volt ugyanakkor, hogy elektrokémiai leválasztással⁴⁰ Ni-P ötvözetek előállíthatók 20 at.% feletti P-tartalmakig. A 12. ábra alapján látható, hogy a PM-FM átmenet a Ni-P rendszerben 15 at.% P-tartalom körül várható. Mivel ebben az összetétel-tartományban az elektrolízissel előállított Ni-P ötvözetek már amorf szerkezetűek⁴⁰, így a Ni-P rendszer lehetőséget nyújt a PM-FM átmenet tanulmányozására szerkezetileg rendezetlen ötvözeteknél a fém/metalloid arány függvényében. Az elvégzett első ilyen vizsgálatok^{41,42} alapján úgy tűnt, hogy a Ni-tartalom növelésével óriás mágneses momentummal rendelkező Ni-dús klaszterek jelennek meg először, majd ezek perkolációja eredményeként alakul ki a hosszútávú FM rend – ahhoz hasonlóan, mint azt fentebb láttuk a Ni-Fe-metalloid rendszerek esetében a Fe hozzáadásának hatására. Hasonló következtetésre jutottak gyorsított Ni-P-B fémüvegeken³² végzett mágneses mérések alapján is és mindez természetesnek tűnt, mert korábban kristályos Ni-Cu és Ni-V ötvözeteken is hasonló eredmény adódott³³. Ezért a Ni-metalloid ötvözeteket is úgy tekintették³⁹, hogy a FM megjelenése inhomogén jellegű.

³⁸ E. Belin, C. Bonnelle, J. Fléchon and F. Machizaud, *J. Non-Cryst. Sol.* **41**, 219 (1980)

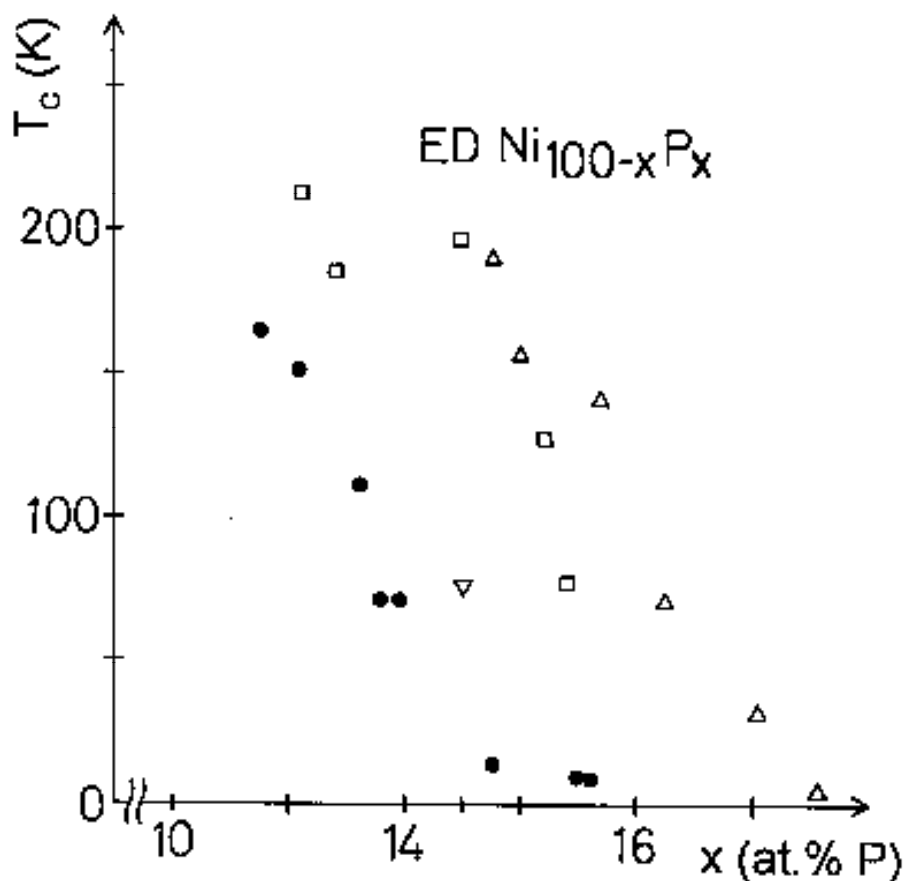
³⁹ J. Durand, in: R. Hasegawa (ed.), *Glassy Metals: Magnetic, Chemical and Structural Properties*. (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1983), p. 109; J. Durand, in: H. Beck and H.-J. Güntherodt (eds.): *Glassy Metals II. Topics in Appl. Phys.*, Vol. 53 (Springer-Verlag, Berlin, 1983), p. 343

⁴⁰ A. Brenner, D.E. Couch and E.K. Williams, *J. Res. NBS* **44**, 109 (1950)

⁴¹ D. Pan and D. Turnbull, *AIP Conf. Proc. No. 18* (AIP, New York, 1974), p. 646

⁴² A. Berrada, M.F. Lapiere, B. Loegel, P. Panissod and C. Robert, *J. Phys. F* **8**, 845 (1978)

Az általunk elektrolitikusan előállított Ni-P fémüvegeken végzett mágneses és ^{31}P NMR mérések eredményeit összevetve a korábbi hasonló vizsgálatokkal^{32,41,42} úgy látszott számunkra, hogy az előzőleg tanulmányozott Ni-metalloid ötvözetek mágneses szempontból sokkal inhomogénebbek voltak a mieinknél. Ezért szisztematikus vizsgálatokba kezdtünk arra vonatkozólag, hogy az előállítási körülmények miképpen befolyásolják a mágneses inhomogenitások (Ni-dús tartományok) kialakulását. Ennek nyomán kiderült¹, hogy az általunk elektrolízissel készített Ni-P ötvözetek mágneses szempontból lényegesen homogénebbek, amit a 14. ábrán a Curie-hőmérsékletek (T_c) összehasonlításával [A7] szemléltetünk: adott összetételnél minél kisebb a T_c , annál homogénebbnek tekinthető mágneses (és kémiai) szempontból az ötvözet. Ezek az anyagminták lehetővé tették annak megállapítását, hogy bár a PM-FM átmenet közelében valóban erős a hajlam a mágneses inhomogenitások (Ni-dús tartományok) képződésére, de a FM felléptét a homogén mátrixban a Ni-tartalom növelésével egyre nagyobbá váló Stoner-erősítés idézi elő, azaz a FM állapot az egyes Ni atomokon homogén módon létrejövő mágneses momentumok megjelenésén keresztül lép fel, ellentétben a korábbi kutatások^{32,39,41,42} során leszűrt következtetésekkel a FM átmenet inhomogén jellegéről. Ezen vizsgálatokat kiterjesztettük gyorsított Ni-P, Ni-P-B, Ni-B-Si és Ni-B ötvözetekre is, amelyek hasonló eredményre vezettek.



14. ábra A Curie-hőmérséklet (T_c) függése a P-tartalomtól (x) elektrolitikusan előállított (ED) amorf $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ ötvözetekben. Jelmagyarázat: ● (saját eredmény [A7]; □ (Pan és Turnbull⁴¹); △ (Berrada és munkatársai⁴²; ▽ (saját becslésünk a Cote és munkatársai⁴³ által közölt mágnesességtéradatok alapján).

⁴³ P.J. Cote, G.P. Capsimalis and G.L. Salinger, in: R.A. Levy and R. Hasegawa (eds.), *Amorphous Magnetism II* (Plenum Press, New York, 1977), p. 499

B. Ni-Zr típusú ötvözetek

1. "Felhasadt d-sávok" és ferromágnesség Ni-Zr ötvözetekben

A korai-késői átmeneti fémek ötvözetei régóta ismertek voltak hidrogénelnyelő képességükről. 1985 körül kezdtünk el foglalkozni ezen rendszerek közül a Ni-Zr fémüvegekkel és hidridjeikkel. Korábbi adatok^{44,45} alapján kiderült, hogy 20 és 70 at.% Ni-tartalom között, ahol pl. gyorshűtéssel előállíthatók amorf állapotban, ezek a ötvözetek Pauli-paramágnesesek, így bennük az ¹H NMR jel révén a bevitt hidrogén tanulmányozható, különösen ami az amorf mátrixban elfoglalt helyét és diffúzióját illeti. A Ni-metalloid rendszerekhez hasonló módon itt is hasznos volt a mágneses tulajdonságok egyidejű tanulmányozása, különösen amiatt, hogy – mint az későbbi vizsgálatainkból kitűnt⁴⁶ – a hidrogénbevitel hatására erőteljes Ni-szegregáció mehet végbe, ami nagy mágneses momentummal rendelkező szuperparamágneses tartományok kialakulásához vezethet és zavarhatja az NMR jel megfigyelését.

A Ni-Zr ötvözetek elektronszerkezetére vonatkozólag ekkor már rendelkezésre álltak fotoelektron-spektroszkópiai adatok^{47,48,49}, valamint elektron-sávszerkezet számolási eredmények^{5,10,50,51,52,53,54,55,56}. Mint azt a III.B fejezetben már tárgyaltuk, ezen kísérleti és elméleti vizsgálatok alapján az a kép alakult ki, hogy míg a Ni d-állapotok főleg a Fermi-nívó alatt helyezkednek el, addig a Fermi-nívó környékén és afölött a Zr d-állapotok dominálják az állapotsűrűségfüggvényt (ld. 7. ábra). Ez a viselkedés, amit a későbbi számolások is megerősítettek^{57,58,59}, mintegy 70 at.% Ni-tartalomig megmarad és valójában jellemző az összes korai és késői átmeneti fémből álló ötvözetrendszerre mind amorf állapotban, mind a sztöchiometrikus vegyületfázisokban. Ennek megfelelően a Zr d-állapotainak Fermi-nívó körüli dominanciáját jelezték az elméleti sávszerkezet számolási eredmények Cu-Zr ötvözetekben^{5,10,51,53,54,60,61,62,63,64,65,66,67,68}, valamint a Ti d-állapotaira vonatkozóan

⁴⁴ E. Babic, R. Ristic, M. Miljak, M.G. Scott and G. Gregan, *Solid State Commun.* **39**, 139 (1981)

⁴⁵ Z. Altounian and J.O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. B* **27**, 4149 (1983)

⁴⁶ I. Nagy, I. Bakonyi, A. Lovas, E. Tóth-Kádár, K. Tompa, M. Hossó, Á. Cziráki and B. Fogarassy, *J. Less-Comm. Met.* **167**, 283 (1991)

⁴⁷ P. Oelhafen, E. Hauser and H.-J. Güntherodt, *Solid State Commun.* **35**, 1017 (1980)

⁴⁸ A. Amamou, *Solid State Commun.* **33**, 1029 (1980)

⁴⁹ A. Amamou, *Solid State Commun.* **37**, 7 (1980)

⁵⁰ R. Visnov, F. Ducastelle and G. Treglia, *J. Phys. F* **12**, 441 (1982)

⁵¹ R. Fairlie, W.M. Temmermann and B.L. Gyorffy, *J. Phys. F* **12**, 1641 (1982)

⁵² S.S. Jaswal, *J. Non-Cryst. Sol.* **75**, 373 (1985)

⁵³ S. Frota-Pessoa, *J. Phys. F* **15**, 287 (1985)

⁵⁴ J.P. Xanthakis, R.L. Jacobs and E. Babic, *J. Phys. F* **16**, 323 (1986)

⁵⁵ A. Pasturel and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **34**, 8357 (1986)

⁵⁶ J. Duarte, Jr. and S. Frota-Pessoa, *Z. Phys. Chem. N.F.* **157**, 503 (1988)

⁵⁷ W. Jank, Ch. Hausleitner and J. Hafner, *Europhys. Lett.* **16**, 473 (1991)

⁵⁸ Ch. Hausleitner and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **45**, 128 (1992)

⁵⁹ S.K. Bose, J. Kudrnovsky, F.S. Razavi and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **43**, 110 (1991)

⁶⁰ J. Kübler, K.H. Bennemann, R. Lapka, F. Rösel, P. Oelhafen and H.-J. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **23**, 5176 (1981)

⁶¹ S.S. Jaswal, W.Y. Ching, D.J. Sellmyer and P. Edwardson, *Solid State Commun.* **42**, 247 (1982)

⁶² T. Fujiwara, *J. Phys. F* **12**, L251 (1982)

⁶³ T. Fujiwara, *J. Non-Cryst. Sol.* **61-62**, 1039 (1984)

⁶⁴ W.Y. Ching, L.W. Song and S.S. Jaswal, *Phys. Rev. B* **30**, 544 (1984)

⁶⁵ D. Nguyen Manh, D. Mayou, D. Pavuna and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Scripta T* **13**, 230 (1986)

⁶⁶ D. Nguyen Manh, D. Pavuna, F. Cyrot-Lackmann, D. Mayou and A. Pasturel, *Phys. Rev. B* **33**, 5920 (1986)

⁶⁷ F. Cyrot-Lackmann, D. Mayou and D. Nguyen Manh, *Mater. Sci. Eng. A* **99**, 245 (1988)

⁶⁸ W.Y. Ching, Guang-Lin Zhao and Yi He, *Phys. Rev. B* **42**, 10878 (1990)

Ni-Ti^{55,58,69,70,71,72,73,74,75,76} és Cu-Ti^{71,77} ötvözetekben.

Számos elméleti munkában^{10,51,53,55,56,58,59} foglalkoztak azzal a kérdéssel is, hogy mi a hatása a kémiai rövidtávú rendnek (CSRO = chemical short-range order) az elektronszerkezetre. Azt mondjuk, hogy a CSRO zérus, ha bármely kiválasztott atom elsőszomszéd környezetének kémiai összetétele statisztikusan megfelel az átlagos (tömbi) összetételnek. Egy A-B ötvözetben ez akkor fordul elő, ha nincs lényeges különbség az egyes alkotóelemek közötti kötéstípusok erősségében (A-A, A-B és B-B). Amennyiben pl. az A-B típusú kötések energetikailag jóval kedvezőbbek, mint az A-A és B-B kötések, akkor egy kiválasztott atomra azt találjuk, hogy az ellentétes típusú atomok jelenléte preferált lesz az elsőszomszéd környezetben, így annak összetétele el fog térni az átlagos (tömbi) összetételtől. Például Ni-metallóid fémüvegekben 20 at.% metallóidtartalom környékén, ahol nincsenek metallóid első szomszéd párok, minden metallóid csak Ni atomokkal van körülvéve¹.

A CSRO vizsgálatából kiderült például¹⁰, hogy a Cu-Zr fémüvegekben 35, 50 és 65 at.% Cu-tartalom esetén a minimális energiájú atomkonfiguráció az, amikor a CSRO zérus (véletlen kémiai atomeloszlás), míg a Ni-Zr fémüveg rendszerben ugyanilyen összetételeket vizsgálva az derült ki, hogy 35 at.% Ni esetén hasonlóan zérus a CSRO, de a Ni-tartalom növelésével a CSRO paraméter fokozatosan nő, azaz az ellentétes atompár elsőszomszédok előfordulási valószínűsége egyre nagyobb lesz. Megemlítjük, hogy az atomelrendeződések szerepének tisztázása felvetette ezen ötvözet típusok szerkezetének jobb megértését is és az elektronszerkezeti paraméterek (elektronfajhő és spinszuszeptibilitás), valamint a sűrűségadatokból lezámaztatott átlagos atomtérfogatok összetétel függésének szisztematikus vizsgálata fontos megállapítások elérését tette lehetővé ezzel kapcsolatban.

A hasonló elektronszerkezeti jellemzők miatt együtt fogjuk tárgyalni a Ni-Zr, Cu-Zr, Ni-Ti és Cu-Ti ötvözetek ilyen viselkedését a kb. 20 és 70 at.% Ni, ill. Cu összetétel tartományban. Ezek az ötvözetek mind Pauli-paramágneses viselkedést mutatnak a fenti összetételekre, ugyanakkor Kaul⁷⁸, valamint Morel és munkatársai⁷⁹ mérései nyomán ismert volt, hogy 90 at.% Ni esetén az amorf Ni-Zr ötvözetek ferromágnesesek. A Kaul⁷⁸ által közölt adatokból kitűnt, hogy a Ni₉₁Zr₉ ötvözet esetén még a Ni-P rendszerhez képest is nagyobb ellentmondás van abban a tekintetben, hogy M_s és T_c értékének a tiszta fcc-Ni-hez képest mért relatív csökkenése nagyon eltért egymástól. Ez a tény azt jelezte számunkra, hogy a Ni-Zr rendszerben is bizonyára fontos szerepük lehet a kémiai inhomogenitásoknak, amiket viszont az előállítási paraméterek erősen befolyásolhatnak. Ezért kutatásaink során ezen eutektikus összetétel (91 at.% Ni) környékén gyors hűtéssel amorf ötvözeteket állítottunk elő, valamint sikerült bcc szerkezetű Ni-Zr ötvözetet is előállítanunk. Így a PM-FM átmenet tisztázásának vizsgálatán túlmenően felmerült a lehetőség az azonos összetételű, de eltérő atomelrendeződéssel bíró ötvözetek mágneses tulajdonságainak az összehasonlítására is.

⁶⁹ D. A. Papaconstantopoulos, G.N. Kamm and P.N. Pouloupoulos, *Solid State Commun.* **41**, 93 (1982)

⁷⁰ D.H. Le, C. Colinet, P. Hichter and A. Pasturel, *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 7895 (1991)

⁷¹ Jian-Hua Xu, W. Lin and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **48**, 4276 (1993)

⁷² D. Nguyen Manh, A. Pasturel, A.T. Paxton and M. von Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* **48**, 14801 (1993)

⁷³ D. Nguyen Manh, A. Pasturel, A.T. Paxton and M. von Schilfgaarde, *J. Phys.: Cond. Matter* **5**, 9087 (1993)

⁷⁴ A. Pasturel, C. Colinet, D. Nguyen Manh, A.T. Paxton and M. von Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* **52**, 15176 (1995)

⁷⁵ J.Y. Rhee, B.N. Harmon and D.W. Lynch, *Phys. Rev. B* **54**, 17385 (1996)

⁷⁶ Y.Y. Ye, C.T. Chan and K.M. Ho, *Phys. Rev. B* **56**, 3678 (1997)

⁷⁷ B. Vasvári and G. Márk, in: *Rapidly Quenched Metals*. Eds. S. Steeb and H. Warlimont (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1985), p. 991

⁷⁸ S.N. Kaul, *Phys. Rev. B* **27**, 6923 (1983)

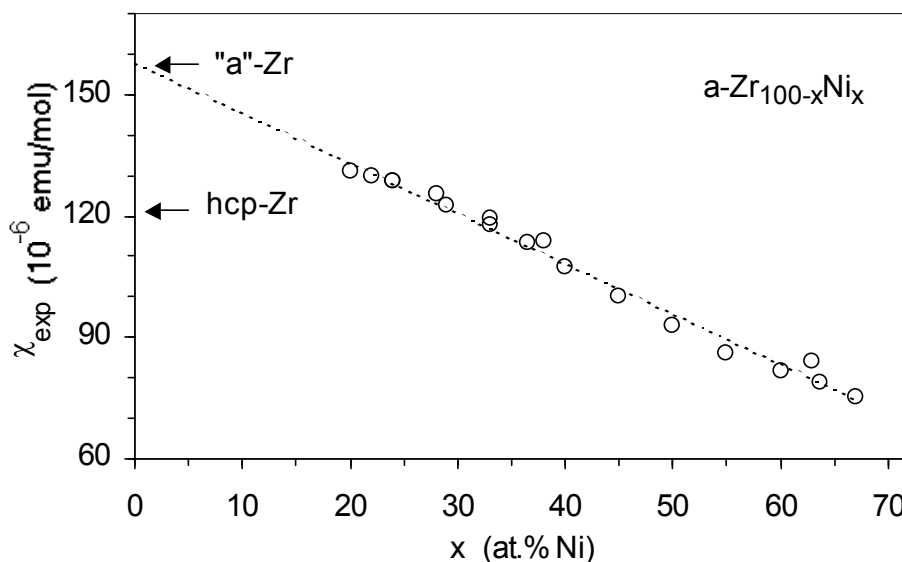
⁷⁹ R. Morel, L. Abadli and R.W. Cochrane, *J. Appl. Phys.* **67**, 5790 (1990)

2. Motiváció: a mágneses szuszeptibilitás összetételfüggése, rövidtávú rend és a PM-FM átmenet Ni-Zr ötvözetekben

A korábbi szuszeptibilitás-adatok elektronszerkezeti értelmezésével, illetve a ferromágnesség megjelenésével kapcsolatos meggondolások során az alábbi problémák megértését, illetve tisztázását foglalmaztuk meg magunknak a Ni-Zr típusú ötvözetrendszerekre vonatkozólag.

a) Paramágneses Ni-Zr ötvözetek szuszeptibilitása csökken növekvő Ni-tartalommal

Kutatásaink megkezdésekor már ismert volt^{44,45}, hogy a paramágneses Ni-Zr ötvözetek mágneses szuszeptibilitása csökken a “mágneses” komponens (Ni) koncentrációjának növekedésével kb. 60-70 at.% Ni-tartalomig (15. ábra). Ennek a látszólag meglepő ténynek a megmagyarázására kezdtünk el foglalkozni a Ni-Zr típusú ötvözetek elektronszerkezetének megértésével, amihez valójában a szükséges elektronszerkezeti ismeretek már részben rendelkezésre álltak a szakirodalomban, mint azt fentebb a IV.B.1 szakaszban tárgyaltuk. Nyilvánvaló volt, hogy a 15. ábrán látható tények magyarázata legalább részben elektronszerkezeti okokra vezethető vissza (amiatt, hogy a spinszuszeptibilitás függ az $N(E_F)$ mennyiségtől), ezért analizáltuk részletesen az elektronfajhőre rendelkezésre álló adatokat és összehasonlítottuk az elméleti sávszerkezet számolások eredményeivel. Ugyanakkor az is közismert, hogy a korai átmeneti fémek félnél kevésbé betöltött d-sávja miatt ezen elemekre jelentős lehet a Van Vleck-féle orbitális szuszeptibilitás; ennek értéke, mint látni fogjuk később, valójában még a spinszuszeptibilitásnál is nagyobb ezekben az ötvözetekben. Ez szükségessé tette, hogy megvizsgáljuk a szuszeptibilitás egyes komponenseinek összetételfüggését is.



15. ábra Kísérletileg mért szobahőmérsékleti szuszeptibilitás (χ_{exp}) összetételfüggése Ni-Zr amorf ötvözetekben^{44,45} (o). A szaggatott vonal az adatoknak zérus Ni-tartalomra történt extrapolálását jelenti, ami megfelel a hipotetikus amorf Zr fém (“a”-Zr) esetének. Feltüntettük a hcp-Zr fém átlagos szuszeptibilitás értékét is (az adat forrására vonatkozólag ld. [B4]).

b) Az “amorf” Zr fém mágneses szuszeptibilitása jóval nagyobb, mint az egyensúlyi hcp-Zr fázisé

A 15. ábrán láthatjuk, hogy az amorf Ni-Zr ötvözetek mágneses szuszeptibilitása jó közelítéssel lineárisan változik az összetétellel. Zérus Ni-tartalomra extrapolálva a kísérleti adatokat, megkapjuk a hipotetikus amorf Zr fém (“a”-Zr) mágneses szuszeptibilitását. Meglepő módon, ennek értéke lényegesen nagyobb, mint az ábrán szintén bejelölt kísérleti adat a szobahőmérsékleti egyensúlyi hcp-Zr fázisra. Mint majd látni fogjuk később, a Cu-Zr adatokból hasonló következtetés vonható le, és Cu-Ti és Ni-Ti adatok ugyanezt a viselkedést eredményezik az “a”-Ti és hcp-Ti fázisok összehasonlításában.

Ezzel kapcsolatban felmerült az atomi szerkezet és az elektron-sávszerkezet közötti kapcsolat tisztázásának szükségessége. Ennek érdekében elméleti sávszerkezet számolásokat végeztünk a Ti, Zr és Hf fémek különböző kristálytani módosulataira, beleértve a hipotetikus fcc fázist is, majd ezeket összehasonlítottuk az amorf ötvözetek elektronfajhő-adataiból a hipotetikus amorf Ti, Zr és Hf fémekre extrapolált $N(E_F)$ adatokkal. Mindezek alapján fontos következtetéseket tudtunk tenni a (Ti,Zr,Hf)-(Ni,Cu) típusú amorf ötvözetek topológiai atomelrendeződésére vonatkozólag. Ugyanezen ötvözetrendszerek átlagos atomi térfogatának szisztematikus analízise további megerősítést jelentette a topológiai rendre vonatkozó fenti megállapításoknak.

c) A PM-FM átmenet Ni-Zr ötvözetekben

Mint azt fentebb tárgyaltuk, a mágneses szuszeptibilitás és az elektronfajhő csökkenő tendenciát mutatott az amorf Ni-Zr ötvözetekre a Ni-tartalom növekedésével egészen kb. 70 at.%-ig. Ezzel szemben a kristályos Ni-Zr vegyületfázisokra vonatkozó ilyen adatok¹⁵ jelezték, hogy magasabb Ni-tartalmaknál mind a mágneses szuszeptibilitás, mind $N(E_F)$ jelentősen megnő, 90 at.% Ni környékén pedig ferromágneses viselkedésről számoltak be^{78,79}. A mért telítési mágnesszettségre és Curie-hőmérsékletekre vonatkozó adatok alapján – a Ni-metalloid fémüvegekhez hasonlóan – itt is számolni lehetett Ni-dús szegregációk kialakulásával, amelyek jelenléte befolyásolhatja a PM-FM átmenet jellegét.

Ezért kontrollált körülmények között gyorsítással amorf $Ni_{90}Zr_{10}$ és $Ni_{91}Zr_9$ ötvözeteket állítottunk elő⁸⁰, amelyeken részletes szerkezetvizsgálatokat végeztünk^{80,81} és más módszerekkel, pl. elektromos transzport tulajdonságok mérésével⁸² is ellenőriztük a homogenitásukat. Hasonló módszerrel készítettünk bcc szerkezetű $Ni_{91}Zr_9$ ötvözeteket és egy $Ni_{89}Hf_{11}$ összetételű nanokristályos ötvözetet is, amelyeket ugyanilyen vizsgálatoknak vetettünk alá.

Mindezekon a Ni alapú nemegyensúlyi fázisokon igen részletes mágneses méréseket végeztünk el, hogy megállapítsuk a kémiai inhomogenitások esetleges hatását, illetve meghatározzuk a PM-FM átmenet jellegét és kritikus koncentrációját a homogén mátrixokban.

⁸⁰ I. Bakonyi, F. Mehner, M. Rapp, Á. Cziráki, H. Kronmüller and R. Kirchheim, *Z. Metallkde.* **86**, 619 (1995)

⁸¹ Á. Cziráki, B. Fogarassy, G. Van Tendeloo, P. Lamparter, M. Tegze, I. Bakonyi, *J. All. Comp.* **210**, 135 (1994)

⁸² I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár and R. Kirchheim, *Z. Metallkde.* **86**, 784 (1995)

V. EREDMÉNYEK

A. Ni-metalloid ötvözetek

1. Ni-metalloid ötvözetek elektronszerkezetének felderítése elektronfajh-adatok alapján (1. tézispont)

A III.D fejezetben tárgyaltuk, hogy alacsonyhőmérsékleti fajhőmérések segítségével meghatározható az elektronfajhő, amiből viszont információt kaphatunk $N(E_F)$ -ról. Ezért alacsonyhőmérsékleti fajhőméréseket végeztünk Ni-P-B, Ni-Cu-P és Ni-Cu-B-Si fémüvegeken [A2,A3].

Pauli-paramágneses fémekre a (2) egyenlet írja le a fajhő hőmérsékletfüggését. A mérések kiértékelését megkönnyítendő, szokásos ezt a kifejezést átírni a

$$c/T = \gamma + \beta T^2 \quad (13)$$

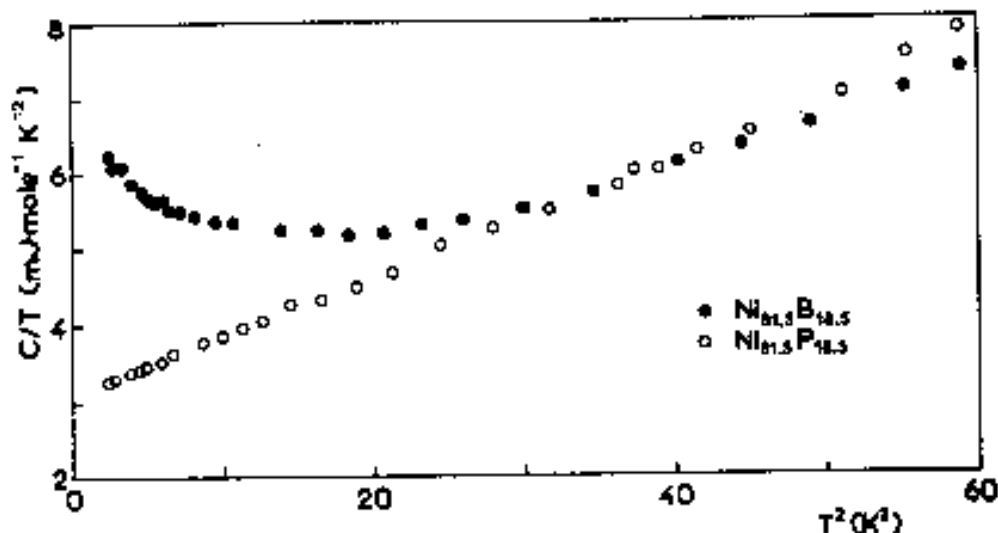
alakba. Ennek alapján a c/T mennyiséget T^2 függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek tengelymetszete éppen a keresett elektronfajhőt szolgáltatja. A 16. ábrán látható az alacsonyhőmérsékleti fajhőmérések eredménye a $Ni_{81,5}B_{18,5}$ és $Ni_{81,5}P_{18,5}$ fémüvegeken [A2]. A $Ni_{81,5}P_{18,5}$ ötvözet viselkedése megfelel a (13) kifejezésnek, de a $Ni_{81,5}B_{18,5}$ ötvözeté nem. Ennek az az oka, hogy az általunk vizsgált Ni alapú ötvözetekben – a PM-FM átmenethez közeli összetételek miatt – várható, hogy lokalizált mágneses momentummal rendelkező tartományok (óriás momentumú paramágneses klaszterek^{1,32,33} és/vagy szuperparamágneses viselkedésű kis FM tartományok¹) is előfordulnak. Korábbi mágneses és ^{11}B NMR vizsgálatainkkal⁸³ megmutattuk, hogy a $Ni_{81,5}B_{18,5}$ ötvözet ilyen viselkedésű és ezt további mágneses méréseink is alátámasztották [A8,A9]. Hahn és Wohlfarth munkája⁸⁴ nyomán ismeretes, hogy az ilyen paramágneses inhomogenitások egy hőmérsékletfüggetlen, mágneses c_m járulékot adnak a fajhőhöz. Ezt figyelembe véve, a teljes fajhőben a (13) kifejezés szerinti ábrázolásban fel fog lépni egy c_m/T típusú tag, ami éppen a 16. ábrán a $Ni_{81,5}B_{18,5}$ fémüvegen tapasztalt viselkedésnek felel meg ($T \rightarrow 0$ esetén c/T elkezd nőni).

Mind az általunk [A2,A3], mind a szakirodalomban (ld. az [A2] és [A3] munkáink irodalomjegyzékét) vizsgált Ni-metalloid és Ni-Cu-metalloid fémüvegek többségében fellépett ez a c_m mágneses fajhőjárulék, annak megfelelően, hogy ezen ötvözetek mágneses szuszeptibilitásában is többnyire megfigyelhető volt egy Curie-Weiss-típusú tag¹. Megemlítjük még, hogy a fajhőadatok kiértékelésénél [A2,A3] általában figyelembe kellett venni egy $c = \delta T^5$ alakú tagot is a rácsrezgések járulékának pontosabb leírásához¹⁸.

A kísérletekből meghatározott γ elektronfajhő paraméterből a (3) egyenlet alapján kaphatjuk meg az $N(E_F)$ mennyiséget. Az ebben a kifejezésben szereplő elektron-fonon kölcsönhatási erősítési tényező szupravezetést nem mutató anyagokra általában elhanyagolható, a Pauli-szuszeptibilitás adatok¹ alapján pedig megbecsülhetjük, hogy ezek a paramágneses fémüvegek még messze vannak a PM-FM átmenettől, így az elektron-elektron kölcsönhatásból eredő fajhőerősítési tényező sem jelentős. Ezen feltételezésekkel leszámaztattuk a mért γ elektronfajhő paraméterekből a Fermi-nívón vett elektronállapot-sűrűséget.

⁸³ I. Bakonyi, P. Panissod and R. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **53**, 7771 (1982)

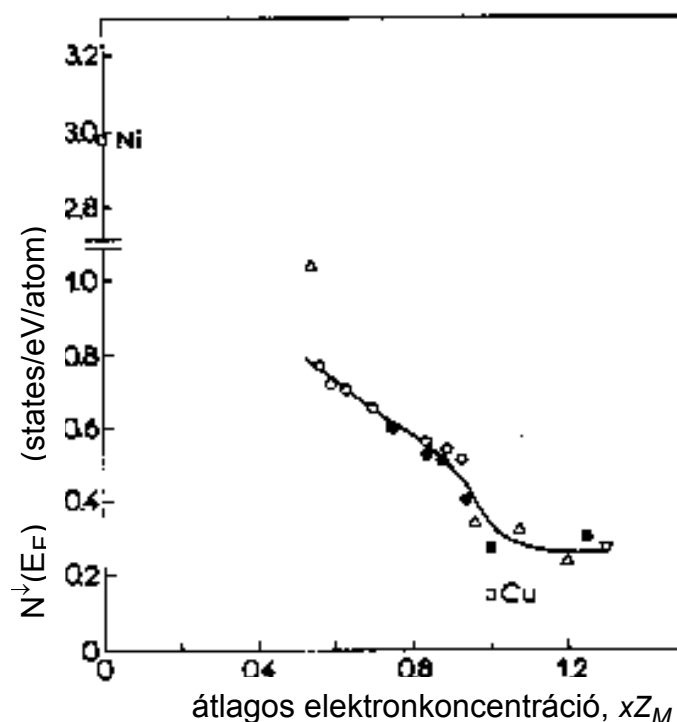
⁸⁴ A. Hahn and E.P. Wohlfarth, *Helv. Phys. Acta* **41**, 857 (1968)



16. ábra Kísérletileg mért fajhőadatok [A2] gyorsítással előállított amorf $\text{Ni}_{81,5}\text{P}_{18,5}$ és $\text{Ni}_{81,5}\text{B}_{18,5}$ ötvözetekre a (13) kifejezés szerinti $(c/T - T^2)$ ábrázolásban. A $\text{Ni}_{81,5}\text{B}_{18,5}$ fémüvegen a c/T értékek $T \rightarrow 0$ esetén megfigyelhető növekedése a jelentős mennyiségű mágneses kiválás⁴⁴ fajhőjárulékától ered.

Annak érdekében, hogy a különböző vegyértékű metalloidekat tartalmazó ötvözetekre vonatkozó adatokat összehasonlíthassuk, az $N(E_F)$ adatokat az átlagos elektronkoncentráció függvényében ábrázoltuk [A2,A3]. Egy $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ötvözetre az átlagos elektronkoncentráció értéke xZ_M , ahol Z_M az M metalloid kémiai valenciája ($Z_B = 3$, $Z_{Si} = 4$, $Z_P = 5$). Az így definiált elektronkoncentráció – egy előjeltől eltekintve – megegyezik a Malozemoff és munkatársai^{26,27} által bevezetett Z_m átlagos mágneses valenciával (ebben a képen a Ni és Cu fém elektronkoncentrációja: $Z_{Ni} = 0$, ill. $Z_{Cu} = 1$). Az első fajhőmérésekből kapott elektronfajhő-adatok alapján így módon a 17. ábrán látható diagramot kaptuk [A2]. Az állapotsűrűség-adatok meglepően jól illeszkedtek egy közös trendbe, amit a következőképpen értelmeztünk.

A 17. ábrán szereplő ötvözetekről ismert¹ volt, hogy Pauli-paramágneses (PPM) viselkedést mutatnak. Ennek megfelelően $N_d(E_F) = N_{d\uparrow}(E_F)$ és ugyanez érvényes a tiszta fcc-Cu fémre is. A tiszta fcc-Ni fém ferromágneses, így $N_{d\uparrow}(E_F) = 0$. Mivel fcc-Ni esetén $N_d(E_F) \gg N_s(E_F)$ (ld. 6. ábra), így a mért elektronfajhőből lezámaztatott elektronállapot sűrűséget a Fermi-nívónál gyakorlatilag a d-sáv járulékának tulajdoníthatjuk, azaz $N_{d\downarrow}(E_F) \approx N(E_F)$. A PPM állapot eléréséhez szükséges mennyiségű metalloid ötvöző elem bevitele esetén $N(E_F)$ láthatóan erősen lecsökken a tiszta fcc-Ni fémhez képest, ugyanakkor még mindig jóval nagyobb a tiszta fcc-Cu fémhez képest. A vizsgált összetétel (vagy elektronkoncentráció) tartományban a kísérleti $N(E_F)$ adatok átlaga jól követi egy részlegesen lokalizált d-állapotokkal és delokalizált s-állapotokkal rendelkező fém állapotsűrűségének változását az energia függvényében. Ezen analógia alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a vizsgált összetétel tartományban a 17. ábra görbéje megfelel a Ni-metalloid ötvözetek állapotsűrűség függvényének, ami azt jelenti, hogy az ötvözőtartalom növekedésével a Fermi-nívó egyre feljebb kerül, míg $N(E_F)$ egyre csökken. Ez valójában egy merev sáv modell a következő feltételezéssel: a PPM állapot eléréséhez szükséges metalloid ötvöző bevitele ugyan drasztikusan megváltoztatja a Ni elektron-sávszerkezetét, amennyiben pl. a d-alsávok felhasadása teljesen megszűnik, de a PPM tartományban a sávszerkezet már csak elhanyagolható mértékben változik az összetétel változtatásával.



17. ábra Kísérletileg mért fajhőadatokból leszámaztatott $N^{\downarrow}(E_F)$ értékek az xZ_M átlagos elektronkoncentráció függvényében paramágneses Ni-metalloid fémüvegekre [A2]. A grafikon szakirodalmi adatokat is tartalmaz további fémüvegekre és kristályos vegyülettázasokra, valamint fcc-Ni és fcc-Cu fémekre (az adatok forrására vonatkozólag ld. [A2]).

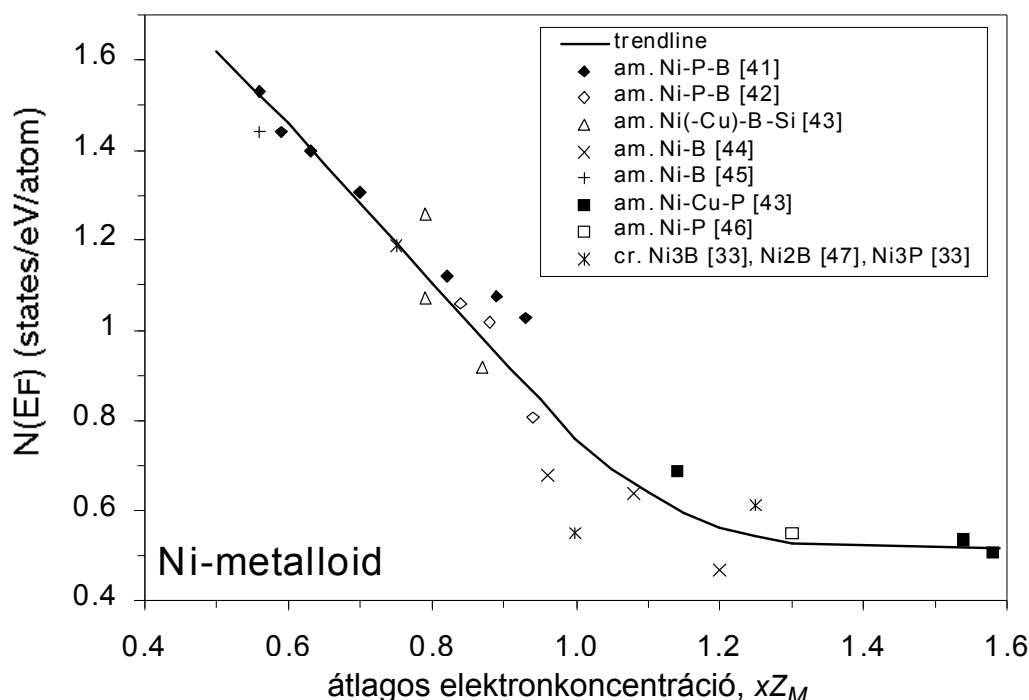
A 18. ábra [A9] tartalmazza az azóta elvégzett további saját [A3] és szakirodalmi (ld. az [A3] munkánk irodalomjegyzékét) fajhőmérésekből kapott adatokat is és bár a 17. és 18. ábra kissé eltér egymástól, az alapvető jellegzetességek és így a levonható fő következtetések is azonosak. Arról van szó ugyanis, hogy bár a metalloid bevitel hatására a Ni ferromágnessége megszűnt, nem túl nagy metalloidtartalmakig ($N(E_F)$ konstanssá válásáig, kb. az $xZ_M = 1,0$ - $1,2$ átlagos elektronkoncentrációig) a Fermi-nívónál az állapotsűrűség még biztosan tartalmaz egy jelentős, $N_s(E_F)$ -fel összemérhető, vagy akár azt meghaladó $N_d(E_F)$ járulékot is.

Az amorf és kristályos Ni-metalloid ötvözetekre kapott elektronfajhő adatoknak a 17. ábrán bemutatott elrendezésével és a fentebb ismertetett interpretációjával foglalkozó közleményünk [A2] 1985-ben jelent meg. Mint említettük korábban (IV.A.2b szakasz), ezt megelőzően saját^{35,36} és szakirodalmi³⁷ ^{31}P NMR adatok és fotoelektron-spektroszkópiai vizsgálatok^{15,38} már jelezték, hogy paramágneses Ni-metalloid ötvözetekben a d-sáv még jelentős járulékot adhat a Fermi-nívón vett állapotsűrűséghez. Infravörös optikai spektroszkópiai mérések alapján McKnight és Ibrahim⁸⁵ 1984-ben számolt be arról a következtetéséről, hogy 15 és 25 at.% P között $N(E_F)$ csökken a P-tartalom növekedésével és 17 at.% P esetén még jelentős d-sáv járulék van a Fermi-nívónál. Ugyanekkor jelentek meg olyan munkák⁸⁶ is, amelyekben a röntgenabszorpciós vonalél finomszerkezete (XANES) alapján szintén megállapították, hogy Ni(-Pt)-P fémüvegekben vannak betöltetlen d-állapotok.

⁸⁵ S.W. McKnight and A.K. Ibrahim, *J. Non-Cryst. Sol.* **61-62**, 1301 (1984); *ibidem.*, *Phys. Rev. B* **29**, 6570 (1984)

⁸⁶ D.M. Pease, G.H. Hayes, M. Choi, J.I. Budnick, W.A. Hines, R. Hasegawa and S.M. Heald, *J. Non-Cryst. Sol.* **61-62**, 1359 (1984); M. Choi, D.M. Pease, W.A. Hines, G.H. Hayes, J.I. Budnick, S.M. Heald, R. Hasegawa and H.E. Schone, *Phys. Rev. B* **32**, 7670 (1985)

A fajhőmérésekből általunk leszámztatott állapotossűrűség függvényalak [A2,A3] fontos kiegészítő megerősítése volt a más módszerekkel kapott kísérleti eredményeknek.



18. ábra Kísérletileg mért fajhőadatokról leszámztatott $N(E_F) = N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)$ értékek az átlagos elektronkoncentráció, xZ_M függvényében paramágneses Ni-metalloid fémüvegekre [A9]. A grafikon szakirodalmi adatokat is tartalmaz további fémüvegekre és kristályos vegyületfázisokra (az adatok forrására vonatkozólag ld. [A9]).

1985-től kezdve jelentek meg elméleti sávszerkezet számolások Ni-metalloid fémüvegeken^{11,13,14,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96} és kristályos vegyületfázisokon^{12,13,88,97,98}. Ezek megerősítették a kísérleti eredmények alapján leszűrt következtetéseket az állapotossűrűség függvény alakjáról a Fermi-nívó környékén, illetve az elektronfajhő-adatokból az $N(E_F)$ -re általunk meghatározott értékeket. Jól szemlélteti ezt a 18. ábra összehasonlítása a 9c. ábrával, amely utóbbin az amorf $Ni_{75}P_{25}$ ötvözet elméletileg számolt¹⁴ állapotossűrűsége látható (25 at.% P esetén az átlagos elektronkoncentráció értéke 1,25).

A Ni-metalloid rendszereken korábban említett ^{31}P NMR vizsgálatokon³⁵⁻³⁷ túl a

⁸⁷ S.N. Khanna, A.K.Ibrahim, S.W.McKnight and A. Bansil, *Solid State Commun.* **55**, 223 (1985)

⁸⁸ W.Y. Ching, *J. Non-Cryst. Sol.* **75**, 379 (1985)

⁸⁹ A. Chowdhary, D.M. Nicholson and L.M. Schwartz, *J. Non-Cryst. Sol.* **76**, 147 (1985)

⁹⁰ W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **34**, 2080 (1986)

⁹¹ M.R. Press, S.N. Khanna and P. Jena, *Phys. Rev. B* **36**, 5446 (1987)

⁹² H. Yang, J.C. Swihart, D.M. Nicholson and R.H. Brown, *Phys. Rev. B* **47**, 107 (1993)

⁹³ A.M. Bratkovsky and A.V. Smirnov, *J. Phys. Cond. Matter* **5**, 3203 (1993)

⁹⁴ R. Arnold and H. Sobrig, *J. Non-Cryst. Sol.* **189**, 129 (1995)

⁹⁵ M. Liebs and M. Fahnle, *J. Phys. Cond. Matter* **8**, 3207 (1996)

⁹⁶ J.C. Swihart, D.M.C. Nicholson, G.M. Stocks, Y. Wang, W.A. Shelton and H. Yang, *J. Non-Cryst. Sol.* **205-207**, 841 (1996)

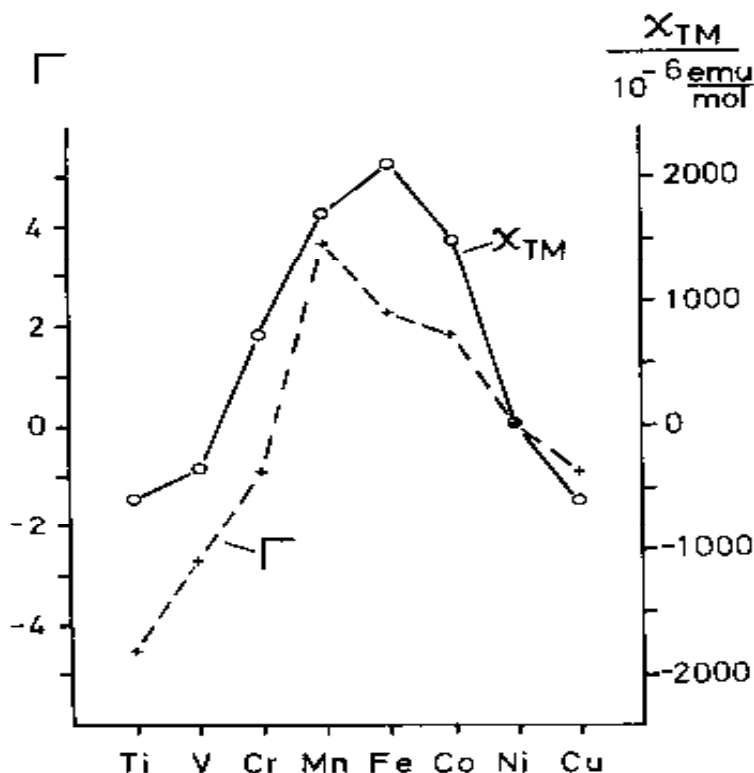
⁹⁷ W.Y. Ching, *Solid State Commun.* **57**, 385 (1986)

⁹⁸ A.M. Bratkovsky and A.V. Smirnov, *J. Non-Cryst. Sol.* **117-118**, 211 (1990)

szakirodalomban időközben a $\text{Ni}_{75}\text{TM}_{25}\text{P}_{20}$ fémüvegeken (TM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) közölt eredmények^{99,100} további lehetőséget kínáltak a Fermi-nívónál jelenlévő d-sáv járulékkal kapcsolatos megfontolásokra. Ezen az ötvözetsoron ugyanis azt találták^{99,100}, hogy mind a $H = 18,5$ kOe-nél mért mágnesezettség, mind a ^{31}P NMR Knight-eltolódás maximumot mutat a Ti fémről a Cu fémig haladva a 3d ötvözővel. A Ni alapú ötvözetekben ismert,^{1,32,33} hogy többféle mágneses járulék lehet jelen, ezért részletes mágneses méréseket végeztünk ugyanezek az anyagminták [A4] és meghatároztuk a nemmágneses amorf mátrix hőmérsékletfüggetlen χ_{nm} szuszceptibilitását (TM = Fe esetén ezt csak 1 at.% ötvözőtartalom esetén lehetett megtenni). Fém-metalloid amorf ötvözetekre az orbitális szuszceptibilitásjárulékok közül a Van Vleck- és a Landau-féle tagok általában elhanyagolhatók¹, és így a diamágneses korrekciót elvégezve megkapjuk a vezetési elektronok χ_{cond} szuszceptibilitását, ami gyakorlatilag a spinsuszceptibilitás járulékkal azonosítható. A χ_{cond} adatok felhasználásával a

$$\chi_{\text{TM}} = [\chi_{\text{cond}}(\text{Ni}_{80-x}\text{TM}_x\text{P}_{20}) - \chi_{\text{cond}}(\text{Ni}_{80}\text{P}_{20})] / x \quad (14)$$

kifejezés segítségével meghatároztuk, hogy mekkora változást okoz egységnyi mennyiségű TM fém hozzáötvözése a $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ mátrixhoz a Ni-tartalom rovására. Ez a χ_{TM} mennyiség látható a 19. ábrán, ahogy végighaladunk a TM ötvözővel a 3d-soron. Ezt a görbét már önmagában tekinthetjük az állapotsűrűség függvény leképezésének, merthogy ez a χ_{TM} szuszceptibilitásjárulék a (7) kifejezésen keresztül éppen $N(E_F)$ változását tükrözi a különböző valenciájú ötvözőkön végighaladva. Ez a kép jó összhangban van a 17. és 18. ábrán látható adatokból $N(E)$ alakjára leszűrt következtetésekkel Ni-metalloid rendszerekben.



19. ábra A normált χ_{TM} szuszceptibilitás és Γ Knight-eltolódás járulék változása a 3d-ötvözőelemmel amorf $\text{Ni}_{80-x}\text{TM}_x\text{P}_{20}$ ötvözetekben [A4].

⁹⁹ L. Varga, K. Tompa, in: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981)*. Eds. K. Suzuki and T. Masumoto (The Japan. Inst. Metals, Sendai, 1982), Vol. II, p. 1299

¹⁰⁰ L. Varga, K. Tompa, *Nucl. Instr. Meth.* **199**, 241 (1982)

A vezetési elektron szuszeptibilitáshoz hasonlóan normáltuk a szakirodalomban közölt ^{31}P NMR Knight-eltolódás (K) adatokat^{99,100} is a

$$\Gamma = [\text{K}(\text{Ni}_{80-x}\text{TM}_x\text{P}_{20}) - \text{K}(\text{Ni}_{80}\text{P}_{20})] / [x \cdot \text{K}(\text{Ni}_{80}\text{P}_{20})] \quad (15)$$

kifejezés segítségével. A Γ mennyiség azt fejezi ki, hogy a bevitt 3d-ötvöző mennyivel változtatja meg a Knight-eltolódást a $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ mátrixhoz képest. Mivel a Knight-eltolódás a Pauli-szuszeptibilitáson keresztül a Fermi-nívón vett állapotsűrűséggel arányos a (12) kifejezés szerint, ennek megfelelően Γ változása nagyon hasonlóan adódik, mint a χ_{TM} mennyiségé (ld. 19. ábra) a 3d-ötvöző változtatásával. A 19. ábra fenti interpretációját alátámasztja az Al-átmeneti-fém olvadákokon kapott eredményekkel¹⁰¹ való hasonlóság.

A mágneses szuszeptibilitás és Knight-eltolódás adatok kombinálásával további kvantitatív analízist végeztünk [A4], felhasználva a (12) kifejezést. Egy szokásos "két-sáv modell" keretében³⁷ feltételeztük, hogy a Knight-eltolódás és a Pauli-szuszeptibilitás egyaránt egy s-sávbeli és egy d-sávbeli járulékból tevődik össze, azaz

$$\text{K} = \text{K}_s + \text{K}_d = \alpha_s \chi_s + \alpha_d \chi_d, \quad (16)$$

ahol α_s és α_d a hiperfinom csatolási állandók a megfelelő Knight-eltolódás és szuszeptibilitás járulékok között. Metalloid atommagok NMR-je esetén a K_s járulék a vezetési s-elektronoktól ered, amelyek külső tér általi polarizációja (χ_s) a Fermi-féle kontakt (hiperfinom) kölcsönhatás révén jelenik meg a rezonáns mag helyén, minthogy az s-elektronok hullámfüggvénye zérustól különböző az atommagnál. Továbbá az átmeneti fémek d-sávjában levő elektronokat a külső tér polarizálja (χ_d) és ezek a d-elektronok egy "s-d csatolás" (a hullámfüggvények átlapolása, hibridizációja) révén polarizálják a vezetési s-elektronokat, amelyeknek ez a többletpolarizációja jelenik meg a ^{31}P mag helyén egy K_d tag formájában.

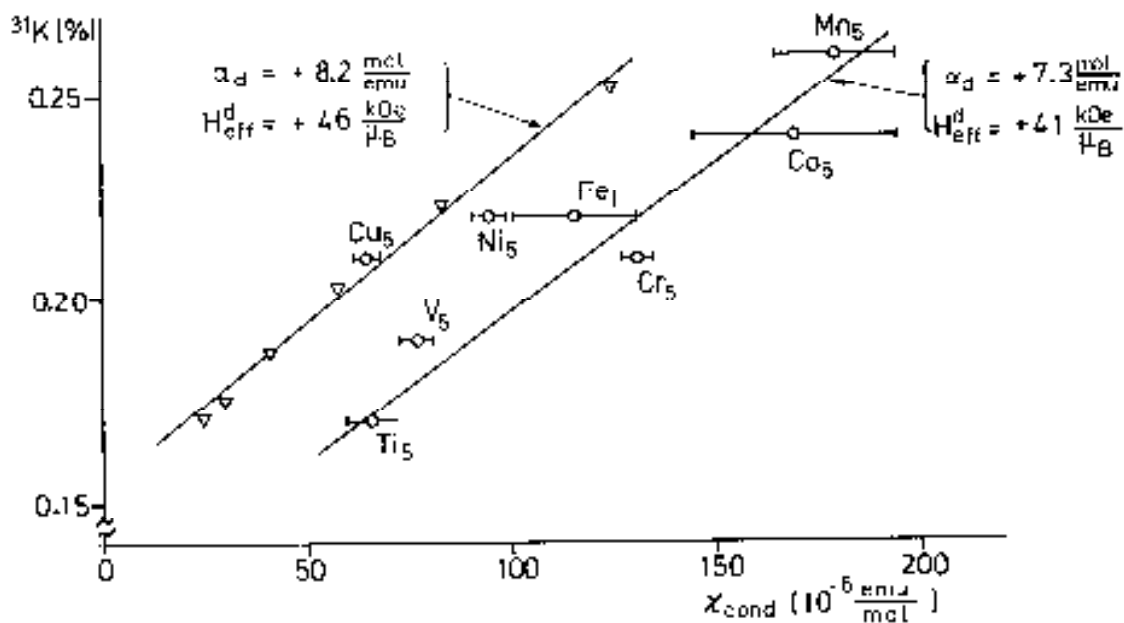
A 19. ábra azt sugallja, hogy a szuszeptibilitás és a Knight-eltolódás változása a 3d-soron keresztül főleg az átmeneti fémek d-sávjától ered, első közelítésben az s-járulékok (χ_s , K_s) állandónak tekinthetők. Így a vizsgált ötvözetekre a Knight-eltolódást a vezetési elektron szuszeptibilitás függvényében ábrázolva a (16) képlet alapján egy egyenest várunk, melynek meredeksége α_d . Az adatok a 20. ábrán láthatók a $\text{Ni}_{80-x}\text{TM}_x\text{P}_{20}$ ötvözetsorra a $(\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5})_{100-y}\text{P}_y$ fémüveg sorozatra vonatkozó szakirodalmi eredményekkel¹⁰² együtt.

Az adatok mindkét ötvözetsorra elég jól követik a várt trendet, és a két csatolási állandó is jó egyezést mutat. Ez alátámasztja azt a feltevést, hogy a megfigyelt χ és K változások a d-sávnak az ötvözés hatására bekövetkező változásából erednek, újból megerősítve egy jelentős $\text{N}_d(\text{E}_F)$ járulék jelenlétét.

A két ötvözetrendszer adatai között észlelhető eltérés (a 20. ábrán a párhuzamosan eltoltt egyenesek) különböző nagyságú K_s járulékoktól eredhet. A $\text{Ni}_{75}\text{Cu}_5\text{P}_{20}$ és $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ fémüvegek esetén kapott adatok pedig azt jelzik, hogy erre a két ötvözetre a K_s járulék nagyobb, mint a $\text{Ni}_{80-x}\text{TM}_x\text{P}_{20}$ sorozat többi tagjára.

¹⁰¹ C.P. Flynn, D.A. Rigney and J.A. Gardner, *Philos. Mag.* **15**, 1255 (1967)

¹⁰² W.A. Hines, C.U. Modezelewski, R.N. Paolino and R. Hasegawa, *Solid State Commun.* **39**, 699 (1981)



20. ábra A ^{31}P NMR Knight-eltolódás (K) és a vezetési elektron szuszceptibilitás (χ_{cond}) közötti korreláció amorf $\text{Ni}_{80-x}\text{TM}_x\text{P}_{20}$ ötvözetekben (o) [A4], ahol feltüntettük az amorf $(\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5})_{100-y}\text{P}_y$ ötvözetekre vonatkozó szakirodalmi eredményeket¹⁰² is (∇).

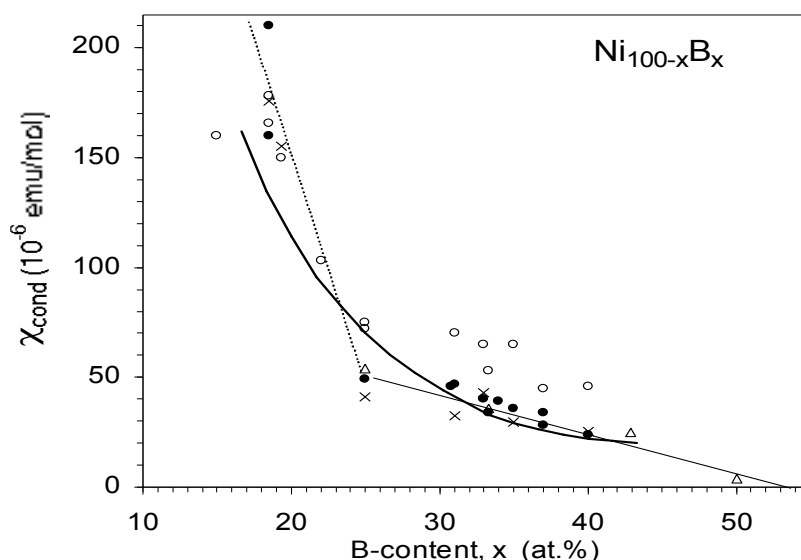
A 18. ábrán látható állapotsűrűség-adatok alapján meghatározható a (8) képlet segítségével a Stoner-erősítésű χ_{PS} szuszceptibilitás, ha ismerjük az I kicserélődési integrált. Bose és munkatársai⁵⁹ szerint egy A-B ötvözet esetén ezt az átlagos $\langle I \rangle_{\text{A-B}}$ mennyiséget az egyes elemkomponensek kicserélődési integráljainak (I_{A} és I_{B}) összetételével ($c_{\text{A}} + c_{\text{B}} = 1$) súlyozott átlagából kaphatjuk meg az alábbi módon:

$$\langle I \rangle_{\text{A-B}} = c_{\text{A}} [N_{\text{A}}(E_{\text{F}})/N(E_{\text{F}})]^2 I_{\text{A}} + c_{\text{B}} [N_{\text{B}}(E_{\text{F}})/N(E_{\text{F}})]^2 I_{\text{B}}, \quad (17)$$

ahol $N(E_{\text{F}})$ a parciális állapotsűrűségek súlyozott átlagából adódik:

$$N(E_{\text{F}}) = c_{\text{A}} N_{\text{A}}(E_{\text{F}}) + c_{\text{B}} N_{\text{B}}(E_{\text{F}}). \quad (18)$$

Metalloid atomokra I értéke gyakorlatilag zérusnak tekinthető, valamint a parciális $N(E_{\text{F}})$ járuléka is elhanyagolható. Felhasználva, hogy Moruzzi és munkatársai³ számolásai szerint $I(\text{fcc-Ni}) = 0,498 \text{ eV}$ (és figyelembe véve, hogy egy adott fémre I lényegében nem függ az atomelrendezéstől [B4]), kiszámítottuk [A9] a χ_{PS} szuszceptibilitást a Ni-B ötvözetekre, és jó egyezést kaptunk a kísérletileg mért vezetési elektron szuszceptibilitással (21. ábra).

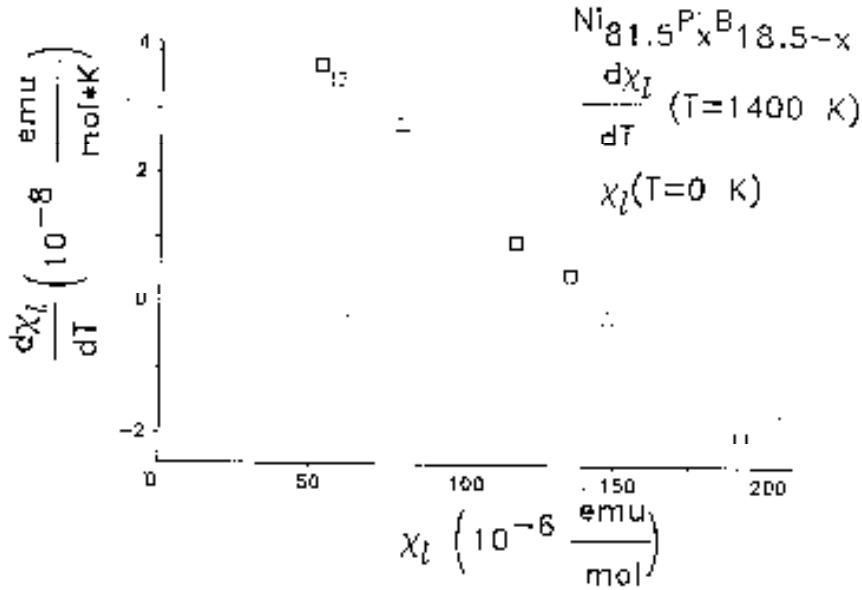


21. ábra Amorf (● jel, $T \leq 300$ K), kristályos (\triangle jel, $T \leq 300$ K) és olvadékállapotú (\circ jel, $T = 1400$ K) Ni-B ötvözetek mért vezetési elektron szuszeptibilitása [A9] a B-tartalom függvényében. A \times jellel megadott eredmények a 300 K-ra extrapolált olvadékat adatokat jelölik. A pontozott és folytonos egyenes vonalak a kísérleti adatok trendjét jelzik 25 at.% B alatt, ill. fölött. A vastag görbevonala az elektronfajhő-adatok alapján számolt χ_{PS} szuszeptibilitás [A9].

2. Ni-metalloid olvadékok mágneses szuszeptibilitásának hőmérsékletfüggése (2. tézispont)

A vizsgált Ni-metalloid rendszerek közül lehetőségünk volt Ni-P, Ni-P-B és Ni-B ötvözetek szuszeptibilitásának mérésére az olvadékállapotban [A5,A7,A9]. Azt találtuk, hogy az olvadékállapotban mért szuszeptibilitás, ami a kis diamágneses korrekciótól eltekintve a vezetési elektron (Pauli) szuszeptibilitással azonos, lineárisan változott a hőmérséklettel. Ez a viselkedés az olvadásponttól a mérőberendezésben maximálisan elérhető hőmérsékletig (1500-1600 K-ig) mintegy 400-500 K széles tartományban (beleértve a több ötvözetnél 100 K-nél is szélesebb túlűtött olvadékállapotot is) megfigyelhető volt. Mint azt a 21. ábrán a Ni-B rendszerre láttuk, az olvadékállapot szuszeptibilitását alacsony hőmérsékletekre extrapolálva [A5,A7,A9] minden esetben jó egyezés adódott az amorf ötvözetekre kapott Pauli-szuszeptibilitás adatokkal.¹

Az olvadékban egy rögzített hőmérsékleten mért szuszeptibilitás nagysága (χ_ℓ) és hőfoktényezője ($d\chi_\ell/dT$) között szoros korrelációt tapasztaltunk ezen ötvözetekre [A5,A7,A9]. Ez látható a 22. ábrán pl. a Ni-P-B ötvözetekre [A5]. Megfigyelhetjük, hogy nagy χ_ℓ értékeknél $d\chi_\ell/dT$ előjelet is vált. A megfigyelt korrelációra a magyarázatot az állapotsűrűség görbealak (17. és 18. ábra) alapján tudtuk megadni [A6,A9].



22. ábra Az olvadékállapot szuszeptibilitásának nagysága és hőfoktényezője közötti korreláció Ni-P-B ötvözetekre [A5].

Ehhez a Stoner-modell keretében megmutattuk [A6], hogy a Pauli-szuszeptibilitás hőmérsékletfüggése két járulékból tevődik össze. Az egyik járulék abból ered, hogy a Fermi-függvénynek van egy explicit hőmérsékletfüggése, ugyanakkor viszont a Pauli-szuszeptibilitás maga is függ a Fermi-függvénytől az alábbi formában²:

$$\chi_P \sim \int [\partial f(E)/\partial E] N(E) dE. \quad (19)$$

A χ_P szuszeptibilitás hőmérsékletfüggéséhez a másik járulék a térfogati hőtágulásból ered amiatt, hogy $N(E_F)$ függ a V térfogattól, általában arányos V^n -nel (szabadelektronokra² $n = 2/3$, míg átmeneti fémek d-sávjaira¹⁰³ $n \approx 5/3$). Így a Pauli-szuszeptibilitás hőmérsékletfüggésére az alábbi kifejezést írhatjuk fel [A6]:

$$d \ln \chi_P / d \ln T = n \alpha_V T + \partial \ln \chi_P / \partial \ln T. \quad (20)$$

Itt $\alpha_V = (1/V) dV/dT$ a térfogati hőtágulás együtthatója. Megmutattuk [A6] azt is, hogy a Pauli-szuszeptibilitás hőfoktényezője éppen az S Stoner-tényezővel (ld. (8) kifejezés) erősödik fel.

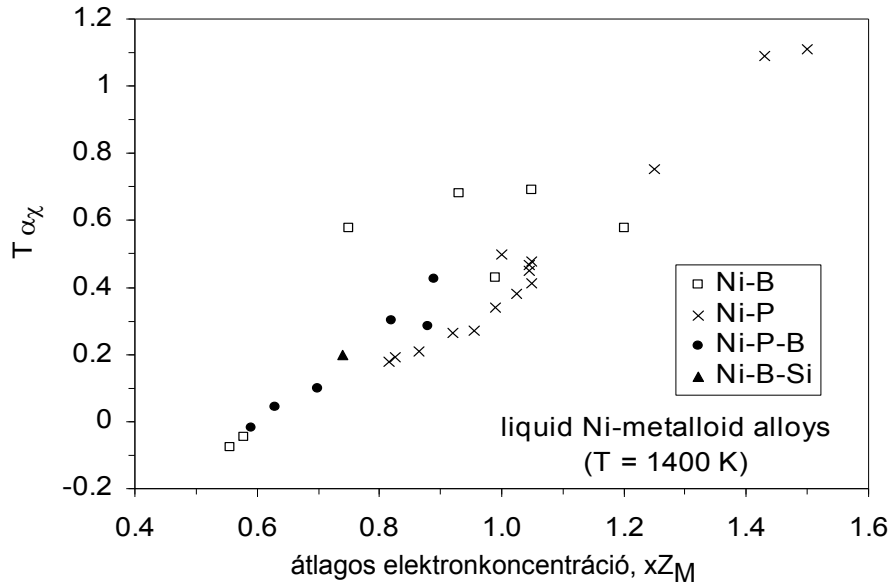
A 17. és 18. ábrán látható $N(E_F)$ állapotsűrűség csökkenést az átlagos elektronkoncentráció növekedésével úgy értelmeztük, hogy az lényegében megfelel egy d-sáv alakjának. Ilyen csökkenő $N(E)$ függvényt feltételezve a Ni-P-B fémolvadékokra megmutattuk [A6], hogy mindeközben a $d \ln \chi_P / d \ln T$ mennyiség egy hasonló, de növekvő függvényként viselkedik az E energia vagy az átlagos elektronkoncentráció függvényében, amint a P/B arány változik és ez éppen a 22. ábrán látható korrelációt szolgáltatja. Mivel felírhatjuk, hogy

$$d \ln \chi_P / d \ln T = (T/\chi) d \chi / d T = T \alpha_\chi, \quad (21)$$

ahol $\alpha_\chi = (1/\chi) d \chi / d T$ a szuszeptibilitás hőmérsékleti együtthatója, a (20) kifejezésnek a

¹⁰³ V. Heine, in: *The Physics of Metals, Vol. 1*. Ed. J.M. Ziman (Cambridge University Press, London, 1968), p. 1; O.K. Andersen, W. Klose and H. Nohl, *Phys. Rev. B* **17**, 1209 (1978)

kísérletekkel való jobb összehasonlíthatósága érdekében célszerűbb, ha a $T\alpha_\chi$ mennyiséget ábrázoljuk az átlagos elektronkoncentráció függvényében. Ez látható az összes Ni-metalloid ötvözetre kapott adataink felhasználásával a 23. ábrán. Megállapíthatjuk, hogy a 18. ábrán a növekvő átlagos elektronkoncentrációval csökkenő $N(E)$ állapotsűrűség-adatoknak itt a várt módon növekvő szuszeptibilitás hőfoktényező-adatok felelnek meg. Az ismert hőtágulási adatok alapján megbecsültük [A9], hogy a hőtágulásból adódó $\alpha_V T$ járulék jóval kisebb, mint a kísérletileg mért $T\alpha_\chi$ adatok és gyakorlatilag ugyanakkora az összes vizsgált ötvözetre. Így megállapítható volt, hogy a Ni-metalloid fémolvadékok szuszeptibilitásának megfigyelt hőfoktényezőjét a Fermi-függvény explicit hőmérsékletfüggéséből adódó járulék dominálja.



23. ábra A (21) kifejezés szerint $T\alpha_\chi$ mennyiség változása az átlagos elektronkoncentrációval olvadékállapotú Ni-metalloid ötvözetekre [A9].

3. PM-FM-átmenet Ni-metalloid rendszerekben (3. tézispont)

Már vizsgálataink megkezdése előtt is ismert volt, hogy mind kristályos³², mind amorf^{33,41,42} Ni alapú ötvözetekben a PM-FM átmenet környékén a Ni-atomok hajlamosak szegregációra, ami többféle mágneses járulék felléptére vezet. Ezek szétválasztására az általunk tanulmányozott fémüvegeken széles hőmérséklet- és mágneses tér tartományban végeztünk mágneses méréseket, hogy feltárhassuk a PM-FM átmenet sajátosságait ezen rendszerekben. A PM fázisra vonatkozó eredményeinket korábban részletesen tárgyaltuk¹, ezért itt most csak a FM fázis mágneses viselkedésével foglalkozunk, és az ezzel kapcsolatos eredményeket a nagyon gyenge itineráns ferromágnesség (VWIF) Stoner-Edwards-Wohlfarth (SEW) modellje^{16,104} keretében tárgyaljuk [A7].

Ha egy VWIF viselkedésű ferromágnesben a mágnesezettség térbeli eloszlása homogén, akkor a mágnesezettség tér- és hőmérsékletfüggését a

$$[\sigma(H,T)]^2 = [\sigma(0,0)]^2 [1 - (T/T_c)^2 + 2 \chi(0,0) H/\sigma(H,T)] \quad (22)$$

kifejezés¹⁰⁴ írja le a $T \ll T_F$ tartományban, ahol T_F az effektív degenerációs hőmérséklet (teljesül az is, hogy $T_c \ll T_F$). A (22) kifejezésben $\chi(0,0) = [\partial\sigma(H,T)/\partial H]_{H=0,T=0}$ a $T = 0$ és $H = 0$ esetén vett differenciális szuszceptibilitás. A VWIF anyagok mágneses izotermái a SEW-modell szerint nagyon nagy mágneses terekig nemlineárisak és nem mutatnak telítődést.

A (22) kifejezésből látszik, hogy ha σ^2 -et H/σ függvényében ábrázoljuk (Arrott-diagram), akkor $T \ll T_F$ esetén párhuzamos egyeneseket kapunk, amelyek metszete a σ^2 tengelyen $H = 0$ -nál a következő összefüggésnek tesz eleget:

$$[\sigma(0,T)]^2 = [\sigma(0,0)]^2 [1 - (T/T_c)^2]. \quad (23)$$

Ebből az is látszik, hogy az a hőmérséklet, amelyre az Arrott-diagramon az egyenes átmegy az origón, éppen a T_c Curie-pontot adja.

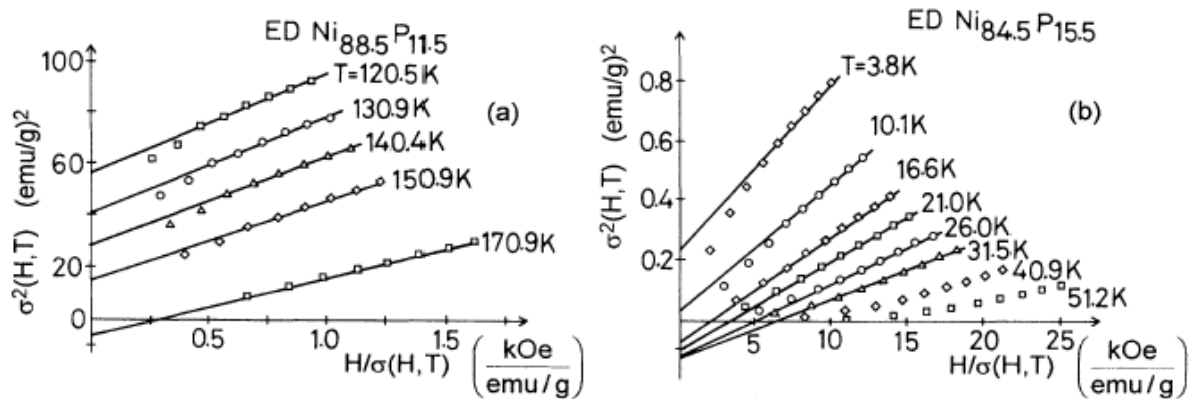
Az egy-részecske gerjesztés képpen érvényes SEW-modell¹⁰⁴ keretében kapott (22) kifejezést már korábban is levezették¹⁰⁵ T_c körüli érvényességgel a fázisátalakulások Landau-féle elmélete alapján és sikeresen alkalmazták is erősen nemlineáris mágneses izotermákkal rendelkező anyagok analízisére. Mathon¹⁰⁶ megmutatta, hogy nagyon kicsi mágnesezettség, azaz éppen VWIF viselkedés és térben homogén mágnesezettség esetén a Landau-elmélet a jóval szélesebb $0 \leq T \leq 2T_c$ hőmérséklettartományban is érvényes.

Az általunk vizsgált Ni-P ötvözetek jól követték a (22) kifejezésnek megfelelő viselkedést, mint azt a 24. ábra Arrott-diagramjai is mutatják. A 25. ábrából kitűnik, hogy míg a $\sigma^2 - T^2$ ábrázolás a Ni_{88,5}P_{11,5} ötvözetre még közelítőleg a (23) kifejezés szerinti egyenest adja, ez a viselkedés már nem teljesül a Ni_{84,5}P_{15,5} ötvözetre. Ennek az az oka, hogy míg a nagyobb Ni-tartalom esetén teljesül a térben homogén mágnesezettség feltétele, addig a kisebb Ni-tartalomnál már közel vagyunk a PM-FM átmenethez, ahol erősek a kémiai és így mágneses fluktuációk, tehát nem teljesülnek a (22) kifejezés levezetésekori tett feltevések. Ez a különbség már az Arrott-diagramokon is kitűnik, mert a Ni_{84,5}P_{15,5} ötvözetre (24b ábra) a kísérleti adatok kis térről nem követik a nagy tereknél meglévő lineáris viselkedést.

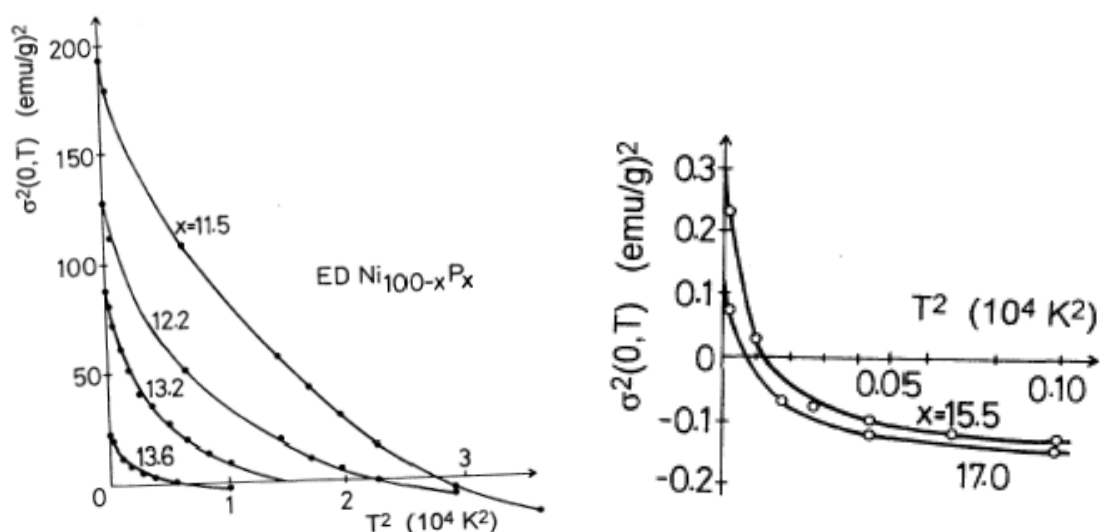
¹⁰⁴ M Edwards and E.P. Wohlfarth, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **303**, 127 (1968)

¹⁰⁵ K.P. Belov and A.N. Goryaga, *Fiz. Met. Metalloved.* **2**, 3 (1956); A. Arrott, *Phys. Rev.* **108**, 1394 (1957); J.S. Kouvel, *General Electric Res. Lab. Rep.* 57-RL-1799

¹⁰⁶ J. Mathon, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **306**, 355 (1968)



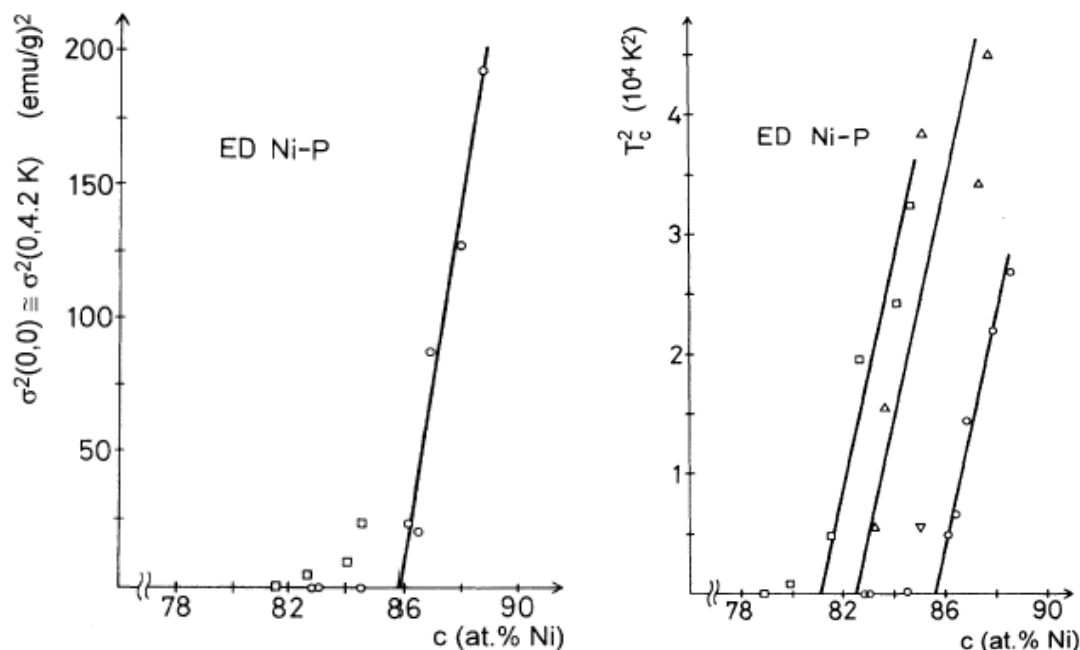
24. ábra Két elektrolitikusan előállított (ED) Ni-P ötvözet mágnesezettség-adatainak Arrott-diagramja (σ^2 a H/σ függvényében) a Curie-pont környékén [A7].



25. ábra Elektrolitikusan előállított (ED) $Ni_{100-x}P_x$ ötvözetek mágnesezettség-adatainak $\sigma^2(0,T) - T^2$ diagramja a (23) kifejezésnek megfelelően [A7].

A SEW-modell keretében Mathon¹⁰⁶ megmutatta továbbá, hogy a $\sigma^2(0,0)$ és T_c^2 mennyiségek lineárisan változnak a mágneses ötvözőelem koncentrációjával. Ilyen ún. Mathon-diagramok^{106,107} láthatók a 26. ábrán a Ni-P ötvözetekre elérhető összes adat felhasználásával. Látható, hogy az adatok többnyire jól követik a várt viselkedést. A saját mintáink [A7] adatainak extrapolálása adja a legnagyobb Ni-koncentrációt a PM-FM átmenetre. Ennek alapján a Ni-P rendszer PM-FM átmenetének kritikus koncentrációjára (c_{Ni}) azt kaptuk [A7], hogy $c_{Ni} \approx 85,7$ at.%, mégpedig mind a telítési mágnesezettség, mind a T_c adatok alapján. Bár az általunk vizsgált ötvözetek láthatóan jó homogenitást mutattak, a valódi kritikus Ni koncentráció valószínűleg még ennél is magasabb lehet. A korábban vizsgált Ni-P ötvözetek kémiai inhomogenitása az eltérő előállítási körülmények miatt lényegesen nagyobb volt, ami megnyilvánult mind a mágneses izotermák, mind az Arrott-diagramok erősen nemlineáris jellegében, továbbá az ugyanolyan átlagösszetételnél határozottan nagyobb mért mágnesezettség és Curie-pont értékekben.

¹⁰⁷ H.L. Alberts, J. Beille, D. Bloch and E.P. Wohlfarth, *Phys. Rev. B* **9**, 2233 (1974)



26. ábra Elektrolitikusan előállított (ED) $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ ötvözetek mágneses adatainak Mathon-diagramjai saját [A7] és szakirodalmi adatok alapján (saját adatainkat a körök jelölik; a szakirodalmi adatok forrására vonatkozólag ld. [A7]).

Az Acker és Huguenin¹⁰⁸ által javasolt módszer szerint részletesen analizáltuk [A7] a mágneses inhomogenitások hatását a Curie-pontra. Azt találtuk, hogy mágnesesen heterogén anyagokban az Arrott-féle ábrázoláson alapuló kiértékelés lényegesen túlbecsülheti a homogén mátrix valódi T_c -jét: az eltérés a 100 K-t is elérheti és akár Pauli-paramágneses mátrix esetén is $T_c > 0$ -ra következtethetünk az adatokból. Ugyanilyen viselkedést tapasztaltunk amorf $\text{Ni}_{81,5-x}\text{Fe}_x\text{B}_{18,5}$ ötvözeteken ($x = 0, 1, 2$ és 3) [A8], valamint a Ni-dús Ni-Zr ötvözetekben [B10], amely utóbbiak tárgyalására az V.B.3 szakaszban kerül majd sor.

A Ni-B rendszerben előállítható nikkelen legdúsabb amorf ötvözet a $\text{Ni}_{81,5}\text{B}_{18,5}$ összetételű fémüveg, melyre – ellentétben a korábbi szakirodalmi eredménnyel¹⁰⁹, miszerint ez az ötvözet VWIF viselkedésű – azt kaptuk, hogy a mátrixa Pauli-paramágneses [A8,A9], egyezésben korábbi eredményünkkel⁸³. Ezt a következtetést támasztja alá az a becslésünk is ami szerint ezen ötvözet Stoner-erősítési tényezője $S = 2,6$ [A9]. Moruzzi és munkatársai³ számításai szerint ugyanakkor $S(\text{Pd}) = 4,46$, tehát majdnem kétszer akkora és közismert, hogy a Pd fém sem ferromágneses, hanem Pauli-paramágneses viselkedést mutat. A $\text{Ni}_{80}\text{B}_{20}$ amorf ötvözetten végzett elméleti sávszerkezet számolás¹¹⁰ Pauli-paramágnességet eredményezett.

Mivel az általunk vizsgált amorf $\text{Ni}_{81,5}\text{B}_{18,5}$ ötvözetek [A8,A9] is tartalmaztak néhány százalék Ni-dús kiválást, ami miatt az amorf mátrix összetétele kb. $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ volt, a Ni-B rendszer PM-FM átmenetével kapcsolatban azt mondhatjuk a kritikus Ni koncentrációra, hogy $c_{\text{Ni}} \geq 81$ at.%.

¹⁰⁸ F. Acker and R. Huguenin, *J. Magn. Magn. Mater.* **12**, 58 (1979)

¹⁰⁹ S.N. Kaul and M. Rosenberg, *Phys. Rev. B* **25**, 5863 (1982)

¹¹⁰ M. Liebs and M. Fahnle, *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 3207 (1996)

A Ni-P és Ni-B ötvözetrendszeren végzett mágneses vizsgálataink szerint [A7-A9] és az elektronfajhőből megállapított állapotsűrűség görbe (17. és 18. ábra) alapján arra lehetett következtetni, hogy a PM fázisban a Ni-tartalom növekedésével a Pauli-szuszeptibilitás és annak Stoner-erősítése egyre nagyobb lesz, míg a kritikus Ni-koncentráción túl fellépő FM fázisra a VWIF viselkedés a jellemző.

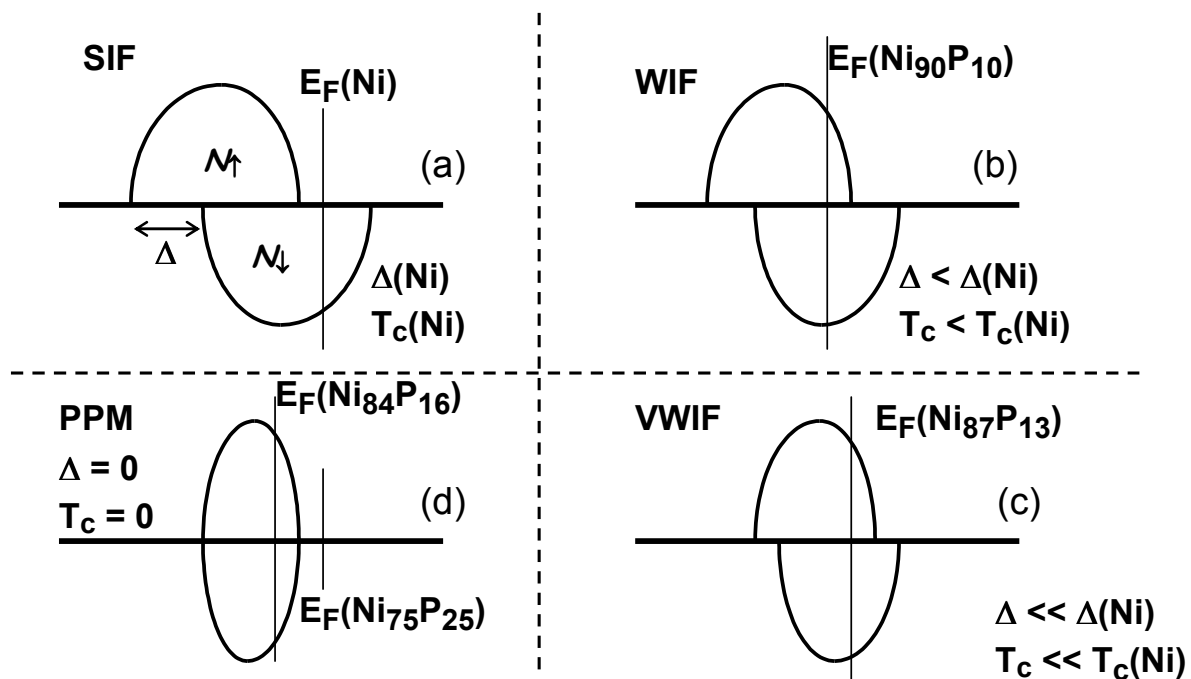
Ebből arra lehet következtetni, hogy noha az általunk vizsgált Ni-metalloid ötvözetekben is fellépnek erősen mágneses inhomogenitások a ferromágnesség kritikus koncentrációja környékén, a PM-FM átmenet mégis homogén jellegű. Ez azt jelenti, hogy a hosszútávú mágneses rend nem mágneses momentummal rendelkező tartományok perkolációja révén, hanem a Pauli-szuszeptibilitás divergálásával az egész mátrixban homogén módon alakul ki.

Mindezek alapján az alábbi képet javasoltuk [A1] annak leírására, hogy a Stoner-féle sávmodell keretében miképpen változik a mágneses állapot és az elektronszerkezet annak hatására, hogy a ferromágneses Ni fémhez metalloidokat ötvözzünk egyre nagyobb mennyiségben (az egyszerűbb tárgyalás kedvéért a Ni-P rendszerre korlátozódunk, ld. 27. ábra).

Hivatkozással a 11. ábrára, a tiszta fcc-Ni fém SIF viselkedésű, azaz a $d\uparrow$ -alsáv (többségi spinek sávja) teljesen betöltött (27a. ábra). A P atomok bevitele hatására a szerkezet némileg rendezetlenné válik, az ellenállás nő, bizonyos mértékű elektronlokalizáció következik be, ami a d-sáv keskenyedéséhez vezet. Ezzel egyidejűleg a bevitt P atomok miatt a Ni atomok közti kicserélődési kölcsönhatás lecsökken, azaz csökken a két alsáv közötti felhasadás, így T_c is. A P-tartalom növelésével változik a vegyértéksávbéli elektronkoncentráció és kismértékben a d-sáv alakja és a két alsáv felhasadása is. Mindezek eredőjeként az aktuális összetétel, azaz elektronkoncentráció megszabja a Fermi-szint helyzetét, ez a tény pedig az egyes d-alsávok tényleges betöltöttségét, ezek különbsége pedig meghatározza a mágneses momentumot.

A mágneses mérések alapján a $Ni_{90}P_{10}$ összetétel környékén a WIF állapot lép fel (27b. ábra), ahol a Fermi-nívó mindkét d-alsávot átmetszi. A P-tartalom további növelésével folytatódik a felhasadás csökkenése és a Fermi-szint is feljebb tolódik. Ezáltal csökken a d-alsávok betöltöttségei közötti különbség, vagyis csökken a mágneses momentum. Így a WIF állapot fokozatosan a VWIF állapotba (27c. ábra) megy át, amire a nagyon kis mágneses momentum és nagyon alacsony T_c jellemző. Ha a P-tartalom 14 at.% fölé megy, megszűnik a ferromágneses rend, eltűnik a felhasadás és bekövetkezik a PPM állapot, amelynél $N_{d\uparrow}(E_F) = N_{d\downarrow}(E_F)$, de még $N_d(E_F) > 0$, majd 25 at.% P-tartalom körül $N_d(E_F) \approx 0$ lesz (ld. 27d. ábra).

Ezzel a hagyományos merev sáv modellt korrigáltuk [A1] oly módon, hogy figyelembe vettük a d-alsávok felhasadásának csökkenését is a metalloidotartalom növelésével, megengedve emellett azt is, hogy a d-sáv alakja változzon. A PPM állapot elérése után tovább növelve a metalloidkoncentrációt, a d-sáv alakjának további módosulása már nem jelentős, itt ismét jó közelítéssel alkalmazható az eredeti merev sáv modell az elektronfajhő-adatok értelmezésére, ahogy azt az 1. tézispont tárgyalásánál láttuk.

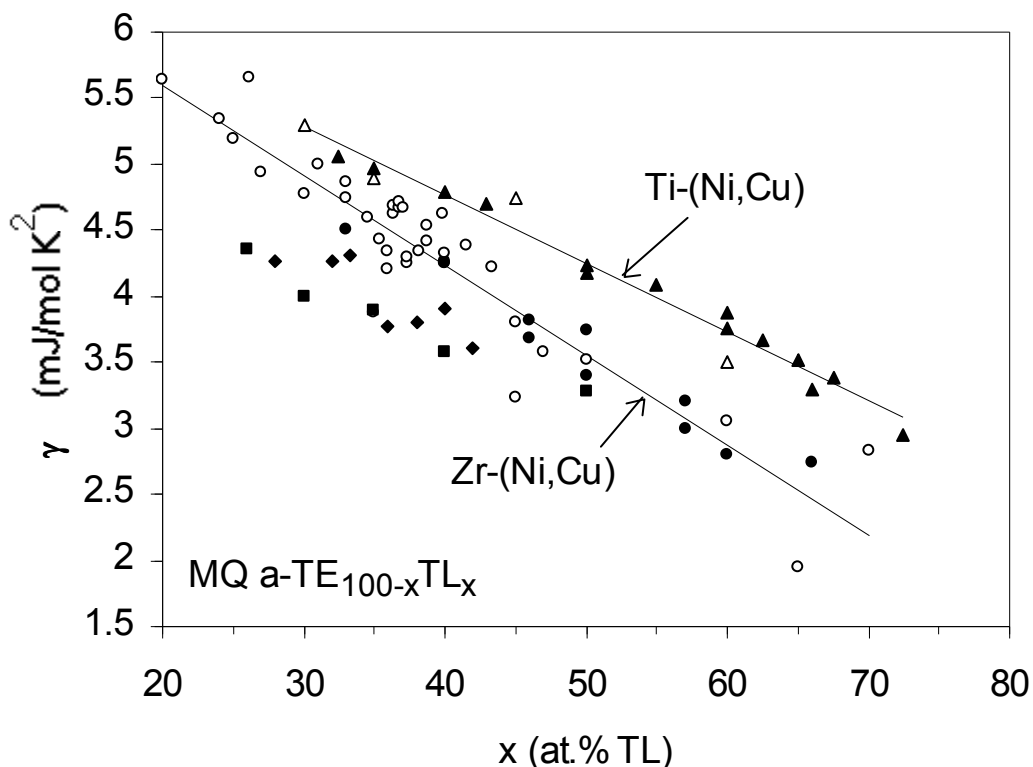


27. ábra Sematikus d-állapotsűrűség függvények annak szemléltetésére, hogy a \uparrow és \downarrow d-alsávok a Stoner-féle sávmodellben hogyan változnak aközben, hogy ferromágneses Ni fémhez fokozatosan több és több P-t adunk egészen a paramágneses állapot eléréséig [A1]. Jelölések (ld. 11. ábra): SIF (=strong itinerant ferromagnet): "erős" itineráns ferromágnes; WIF (= weak itinerant ferromagnet): "gyenge" itineráns ferromágnes; VWIF (= very weak itinerant ferromagnet): "nagyon gyenge" itineráns ferromágnes; PPM: Pauli-paramágneses fém.

B. Ni-Zr típusú ötvözetek

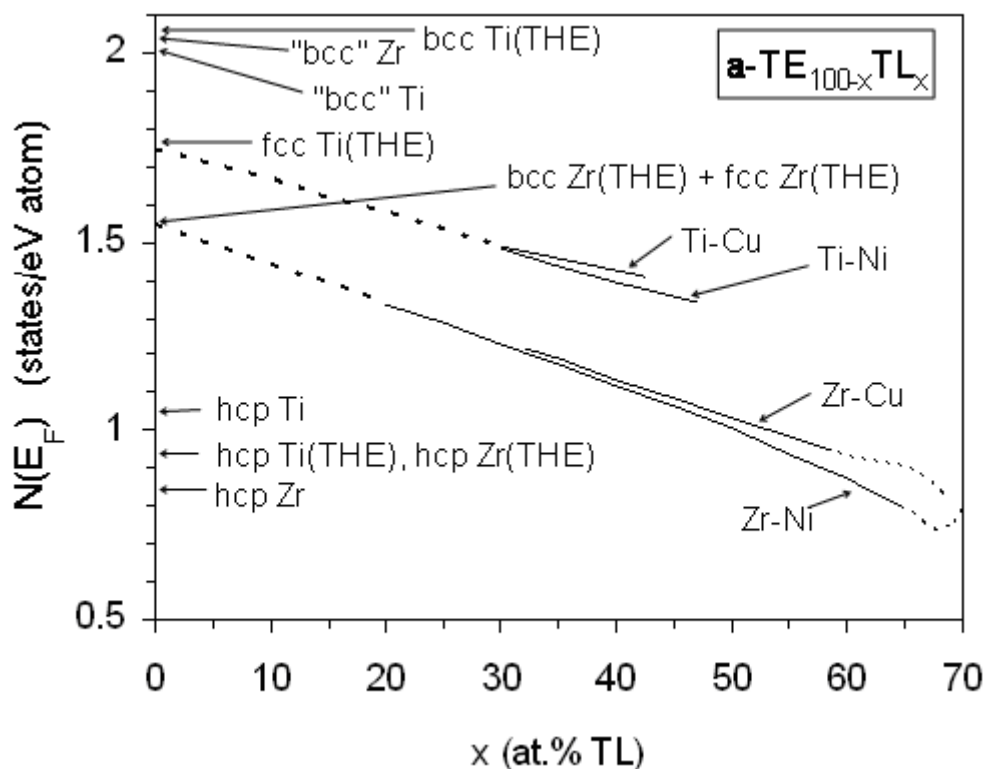
1. Ni-Zr típusú fémüvegek elektronszerkezete és rövidtávú atomi rendje (4. tézispont)

Az elektronszerkezetre vonatkozó adatokat elsősorban a szakirodalomban a (Ti,Zr)-(Ni,Cu) fémüvegekre közölt elektronfajhő paraméterek (γ) segítségével nyertük, amelyek a 28. ábrán láthatók [B5]. A Ti alapú ötvözetek adatai jól együtt futnak, míg a Zr ötvözetekre vonatkozó nagyszámú adat erős szórást mutat. Először a Ti-Ni és Ti-Cu adatokat értékeltük ki azzal a feltevéssel, hogy γ lineárisan függ az összetételtől és azonos a két késői átmeneti fém (Ni és Cu) ötvözőre. Ennek a fittelésnek az eredménye a felső folytonos vonal Ti-(Ni,Cu) megjelöléssel. Látható, hogy ez a feltevés nagyon jó leírja a kísérleti adatokat a Ti alapú ötvözetekre. Mindez összhangban van azzal a korábban már ismertetett ténnyel, hogy a Fermi-nívó környékén az elektronállapot-sűrűséget a korai átmeneti fém atomok járuléka dominálja és így $N(E_F)$ értéke nem nagyon függ attól, hogy Ni vagy Cu az ötvöző elem. A Zr alapú ötvözetekre vonatkozó adatok kiértékelése részletesebb analízist igényelt [B5], melynek során – felhasználva az ugyanezen fémüvegek szupravezetési kritikus terének hőmérsékletfüggésére közölt adatokat is – megállapítottuk, hogy mely adatok mutatnak egymással konzisztens viselkedést és melyek hagyhatók figyelmen kívül (ez különösen a még szobahőmérsékleten is bizonyos mértékig kristályosodó Zr-Cu fémüvegekre vonatkozik). Az ezen megfontolások után megmaradt adatokra történt fittelés eredménye a 28. ábra alsó egyenese Zr-(Ni,Cu) megjelöléssel, ismét feltéve, hogy a két Zr alapú rendszerre γ gyakorlatilag azonosnak vehető $x = 0$ esetén (azaz a hipotetikus amorf Zr fémre).



28. ábra Kísérletileg mért elektronfajhő γ együtthatójának összetételfüggése gyorsfűtött (MQ) amorf (Ti,Zr)-(Ni,Cu) ötvözetekben (Ti-Ni: \triangle ; Ti-Cu: \blacktriangle ; Zr-Ni: \circ ; Zr-Cu: \bullet , \blacksquare és \blacklozenge). Az adatok forrására vonatkozólag ld. a [B5] munkánkat. A két folytonos vonal az adatokhoz illesztett egyeneseket jelöli.

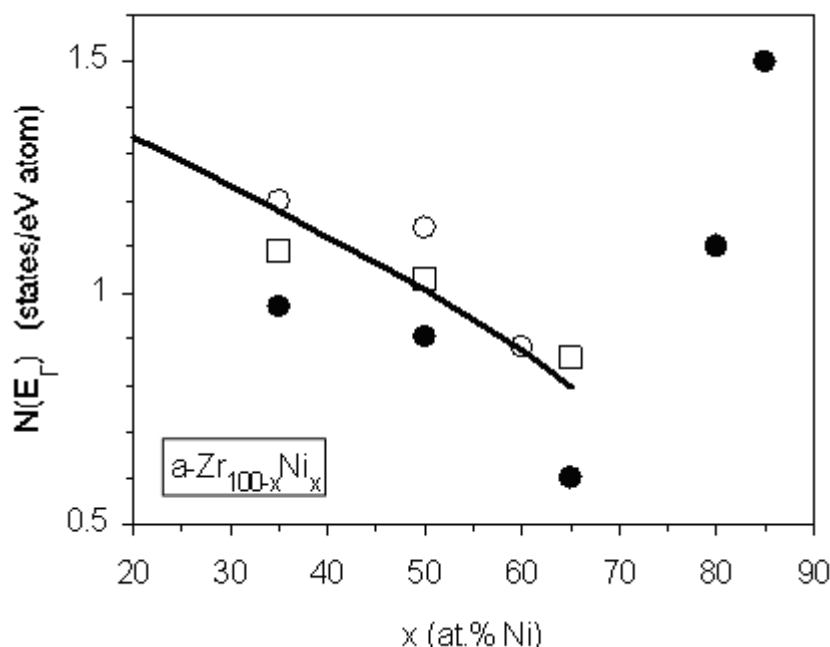
Az elektronfajhő-adatokból a III.C.1 szakasz alapján megkaphatjuk az $N(E_F)$ mennyiséget, de ehhez még ismerni kell a λ_{ep} elektron-fonon kölcsönhatási paraméter értékét, mivel ezekre a szupravezető ötvözetekre ez jelentős lehet, míg a λ_{sf} spin-fluktuációs paraméter elhanyagolható. A szakirodalomban közölt megfelelő szupravezetési és fajhőadatok részletes analizisével meghatároztuk a λ_{ep} paraméter összetételfüggését a (Ti,Zr)-(Ni,Cu) amorf ötvözetekben és ebből leszámítottuk a Fermi-nívón vett elektronállapot-sűrűség értékét ezen rendszerekben [B5], ami a 29. ábrán látható*.



29. ábra Kísérletileg mért elektronfajhő és szupravezetési adatokból leszámított $N(E_F)$ elektron állapotsűrűség a Fermi-nívón (folytonos vonalak) amorf TE-TL ötvözetekben, ahol TE = Ti vagy Zr és TL = Ni vagy Cu [B5]. A vastag szaggatott vonalak egy közel lineáris extrapolációt jelentenek a zérus Cu-, ill. Ni-tartalomhoz. A vékony szaggatott vonalak a nagy Cu- és Ni-tartalmaknál arra utalnak, hogy itt az elektron-fonon kölcsönhatási paraméter nehéz becsülhetősége [B5] miatt az $N(E_F)$ értékek bizonytalanok. Az ordináta tengelyen nyilakkal jeleztük $N(E_F)$ értékét a Ti és Zr fémek különböző szerkezeti módosulatataira (a THE megjelölés az elméletileg számolt értékekre [B4] utal, míg a "bcc" megjelölés azt jelenti, hogy a bcc fázis alacsony hőmérsékletű adatait alkalmas egyensúlyi bcc fázisokra közölt szakirodalmi adatokból extrapoláltuk [B4] a tiszta bcc-Ti és bcc-Zr fémekre).

* Megjegyezzük, hogy a 29. ábrát a [B5] munkánkban szereplő eredeti 8. ábrához képest két ponton módosítottuk: 1. A [B4] munkánkban szereplő, sávszerkezet számolásból az fcc-Zr fémre kapott $N(E_F) = 1,34$ állapot/eV-atom adatot korrigáltuk 1,55 állapot/eV-atom értékre. Erre azért volt szükség, mert [B4]-ben a hipotetikus fcc fázisra a rácsparamétert úgy választottuk meg, hogy az elemi cella térfogata azonos legyen a bcc fázis kísérletileg meghatározott térfogatával. A valóságban azonban a pakolási sűrűség a hcp és fcc fázisokra azonos, így a hcp fázis kísérletileg meghatározott térfogatához célszerűbb illeszteni az fcc fázis térfogatát. Az átskálázást az állapotsűrűségnek a 103. lábjegyzettel kapcsolatban idézett térfogatfüggése alapján elvégezve kaptuk az új $N(E_F)$ értéket fcc-Zr esetén (a Ti és Hf fémekre ez a korrekció elhanyagolható); 2. Az eredeti ábrán a Zr-Ni és Zr-Cu adatokat egy görbült szaggatott vonallal extrapoláltuk a tiszta "amorfi" Zr fémhez. A fenti 29. ábrán látható, hogy egy lineáris extrapoláció is ugyanolyan jól illeszkedik a folytonos vonalakhoz és ráadásul – a Ti-(Ni,Cu) rendszerhez hasonlóan – ez az egyenes az fcc-Zr fázisra számolt értékhez extrapolál.

Az egyes ötvözetrendszerekre külön-külön összehasonlítottuk a kísérletileg így meghatározott $N(E_F)$ értékeket az elméleti elektron-sávszerkezet számolások eredményeivel [B5], mint az a 30. ábrán látható a Zr-Ni ötvözetek esetén. Ugyan az elméleti értékek némi szórást mutatnak a 29. ábrán folytonos vonallal feltüntetett kísérleti adatok körül, egy adott módszerrel végzett számolás esetén azonban nagyon jól követik a kísérletek alapján kapott trendet, sőt egyes esetekben a számszerű egyezés is rendkívül jó.



30. ábra $N(E_F)$ elektronállapot-sűrűség a Fermi-nívón amorf Zr-Ni ötvözetekre. Kísérleti adatok (a 29. ábráról): vastag vonal; sávszerkezet-számolási eredmények: O (Nguyen Manh et al.¹⁰), □ (Pasturel et al.⁵⁵), ● (Jank et al.^{7,57}).

A 29. ábrán lineáris extrapolációval meghatároztuk az $N(E_F)$ mennyiséget a hipotetikus amorf Ti és Zr fémekre. Az ordináta tengelyen feltüntetettük az ezen két fém különféle szerkezeti módosulataira kapott $N(E_F)$ értékeket is. A hcp fázisra kapott mind elméleti, mind kísérleti adatok jóval alulmúlják az amorf állapotra extrapolált értékeket, míg a bcc fázisra általában felülmúlják azokat. Ezzel szemben az fcc fázisra számolt $N(E_F)$ értékek meglepően jó egyezést mutatnak a megfelelő korai átmeneti fém "amorf" fázisára extrapolált értékekkel. Ez a tény azt a viselkedést tükrözi, amit a 6. ábrán már bemutattunk, nevezetesen, hogy a szerkezetileg rendezetlen (olvadék) állapotban az elektronok állapotsűrűség függvénye az fcc állapotéra hasonlít, természetesen a kristályszimmetriát tükröző éles csúcsok és völgyek nélkül. Mivel ezen rendszerekben a Ti, ill. Zr fémek dominálják az állapotsűrűséget a Fermi-nívón, a 6b. ábra azt sugallja, hogy az amorf ötvözet szerkezete erősen emlékeztet egy fcc kristályra. Ennek alapján azt javasoltuk [B5], hogy a (Ti,Zr)-(Ni,Cu) típusú fémüvegek rövidtávú topológiai rendjét jól közelíthetjük azzal, hogy a korai átmeneti fém (Ti, Zr) némileg torzult fcc rácsában az egyes rácspontokba egyre több és több késői átmeneti fém atomot helyettesítünk. Ez a helyettesítés Cu esetén teljesen véletlenszerű (nincs CSRO), míg a Ni esetén kezdetben szintén véletlenszerű, de nagyobb Ni-tartalmaknál az egyre erősödő CSRO-nak megfelelően¹⁰ az ellentétes elsőszomszédok preferenciája fokozódik.

A korai-késői átmeneti fém amorf ötvözetek sűrűségadatai alapján végzett atomtérfogat analízisünk [B6,B9] eredményei messzemenően alátámasztják ezt a következtetést és ezen felül még a CSRO-ra vonatkozó elméleti megfontolásokkal¹⁰ is teljesen összhangban

vannak. A 31. ábra mutatja az átlagos atomtérfogatokat a Ti-Cu, Zr-Cu és Zr-Ni fémüvegekre [B9]. A Cu alapú ötvözeteknél az adatok jól illeszthetők azzal a feltevéssel, hogy az alkotó atomokhoz rendelhető átlagos térfogat az amorf fázisban egyenlő az egyes elemek szoros pakolású egyensúlyi fázisának megfelelő atomtérfogattal. A Cu esetében ez az fcc szerkezet, míg a Ti és Zr fém esetén a hcp szerkezet. Ez utóbbi tény nincs ellentmondásban az amorf és fcc szerkezetek hasonlóságára vonatkozó fentebbi kijelentéseinkkel, ugyanis ezen amorf ötvözetek diffrakciós szerkezetvizsgálatából¹¹¹ ismert, hogy az átlagos elsőszomszéd koordináció (10,4-13,7) közel esik az fcc szerkezet 12-es koordinációjához. A magas koordináció és az fcc szerkezet nagyon rövid távon izotróppá váló jellege miatt ez a szoros illeszkedésű szerkezet nyilván sokkal inkább tekinthető az amorf állapot első közelítésének, mint az erősen anizotróp hcp szerkezet. Az adatok azt mutatják továbbá [B9], hogy a Co fém esetén az fcc és hcp fázisok átlagos atomtérfogata gyakorlatilag azonos (11,14 Å³/atom, ill. 11,08 Å³/atom). Mindezek alapján úgy tekinthetjük, hogy a 31. ábra atomtérfogat-adatai alátámasztják következtetéseinket az amorf állapot fcc-szerű lokális topológiájáról.

Az a tény, hogy a 31a. ábra szerint a Ti-Cu és Zr-Cu fémüvegek jól követik a Vegard-szabályt¹¹², azt jelenti [B9], hogy ideális szilárd oldatot alkotnak, amiben a CSRO zérus, összhangban az elméleti következtetésekkel¹⁰. Ezzel szemben a 31b. ábra szerint eltérés van a Vegard szabálytól a Zr-Ni ötvözetekre, azaz ez a rendszer nem ideális szilárd oldatként viselkedik, ismét összhangban az elméleti vizsgálatok eredményeivel¹⁰. De a fentiek értelmében ebben a rendszerben is érvényes az fcc-szerkezethez való hasonlóság a Zr felé közelítve. A Ni alapú és Cu alapú ötvözetek viselkedése közötti eltérést arra vezettük vissza [B9], hogy a Cu teljesen betöltött d-sávjai mélyebben fekszenek, mint a Ni betöltetlen d-sávjai és így a korai átmeneti fémek (Ti és Zr) d-sávjaival való hibridizáció (kötéserősség) eltérő lesz Ni és Cu esetén, ami aztán végül is eltérő pakolási sűrűségre vezet.

Megjegyezzük, hogy az fcc és amorf szerkezet hasonlóságát a pakolási sűrűségre és a koordinációs számra hivatkozva már korábban is felvetették¹¹³, de úgy gondoljuk, hogy az elektronszerkezetre és az atomtérfogatokra vonatkozó adataink mélyebb megalapozását adják ezen hasonlóság feltételezésének. Két további szakirodalmi adalékot is említhetünk még ebben a tekintetben. Gyorshűtött Zr-Rh és Zr-Pd ötvözetek esetén az üvegeképződési összetétel tartomány határán (80 at.% Zr környékén) azt találták¹¹⁴, hogy amennyiben nem amorf állapot jött létre, akkor fcc szerkezetű fázisok keletkeztek. Amorf Zr₆₇Ni₃₃ ötvözeteken végzett nagysebességű röntgendiffrakciós vizsgálatok¹¹⁵ pedig azt jelezték, hogy az első kristályosodási termék nem az egyensúlyi tércentrált köbös (bcc) Zr₂Ni fázis, hanem az egyensúlyi fázisdiagramban nem szereplő, nemegyensúlyi fcc Zr₂Ni fázis.

A [B5] munkánkban használt analízis módszert újabban mások is átvették¹¹⁶ és a miénkhöz hasonló következtetésekre jutottak. A tiszta amorf fémekre ily módon kapott adatok érdekesek lehetnek a jövőben, mert a legutóbbi kísérletek szerint elő tudtak állítani pl. amorf Zr fémet¹¹⁷.

¹¹¹ W.-M. Kuschke, P. Lamparter and S. Steeb, *Z. Naturforsch.* **46a**, 951 (1991)

¹¹² L. Vegard, *Z. Phys.* **7**, 17 (1921)

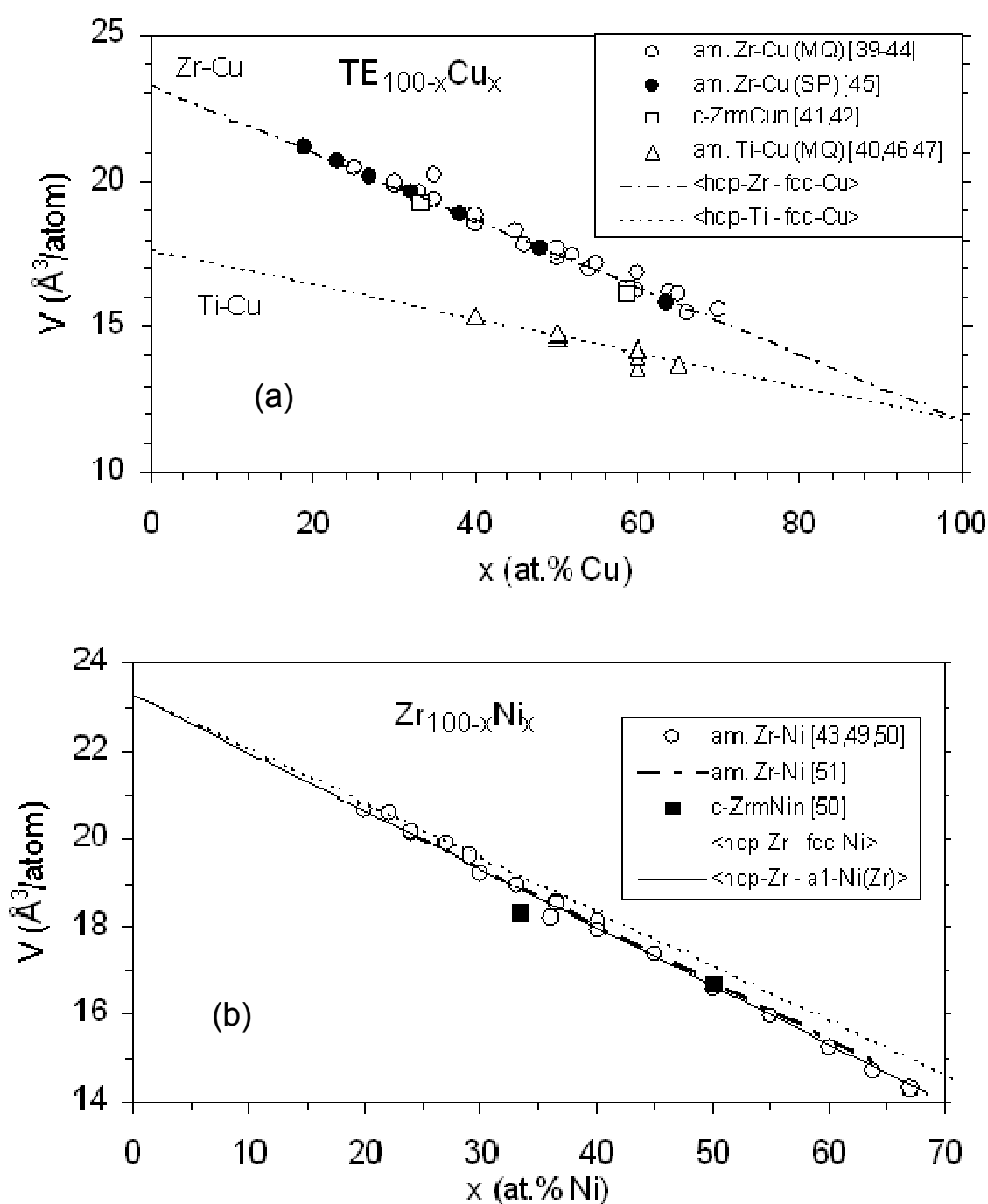
¹¹³ G. Xiao and C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **35**, 8763 (1987)

¹¹⁴ X.L. Yeh and E.J. Cotts, *J. Mater. Res.* **2**, 173 (1987)

¹¹⁵ S. Brauer, J.O. Strom-Olsen, M. Sutton, Y.S. Yang, A. Zaluska, G.B. Stephenson and U. Koster, *Phys. Rev. B* **45**, 7704 (1992)

¹¹⁶ R. Ristic, Z. Marohnic and E. Babic, *Fizika A* **12**, 89 (2003); R. Ristic, Z. Marohnic and E. Babic, in: B. Idzikowski, P. Švec, and M. Miglierini (Eds.): *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors (Proc. NATO ARW, Budmerice, Slovakia, 2003)*; NATO Science Series II (Kluwer, Dordrecht, 2005), Vol 184, p. 363; R. Ristic and E. Babic, *Fizika A* **14**, 97 (2005)

¹¹⁷ J.Z. Zhang and Y.S. Zhao, *Nature* **430**, 332 (2004)



31. ábra Az átlagos atomtérfogat változása (a) a Cu-tartalommal amorf Ti-Cu és Zr-Cu ötvözetekben és (b) a Ni-tartalommal amorf Zr-Ni ötvözetekben [B9]. Az üres és tele négyszögekkel jelölt adatok a kristályos vegyülettérfázisokra vonatkoznak. Az adatokon át húzott vékony pontozott és pont-vonal egyenesek a Vegard szabálynak felelnek meg a szoros illeszkedésű tiszta fém fázisok között. A (b) ábrán a vékony folytonos vonal a kísérleti adatokra illesztett egyenes azzal a feltevéssel, hogy az amorf Zr atomtérfogata megegyezik a hcp-Zr fáziséval. Az ábrák jelmagyarázatában a szögletes zárójelben [] szereplő számok az eredeti kísérleti adatok forrására utalnak a [B9] munkánkban.

2. Ni-Zr típusú fémüvegek szuszeptibilitás járulékai (5. tézispont)

Mágneses szuszeptibilitás mérések segítségével amorf $(\text{Zr}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{100-x}\text{P}_x$ ($0 \leq x \leq 7$) ötvözetekre azt találtuk [B1], hogy jöllehet — a Ni-metalloid fémüvegekhez [A7,A9] hasonlóan — itt is kimutatható kis mennyiségű ferromágneses kiválás és "óriás" mágneses momentumú klaszter jelenléte a Pauli-paramágneses mátrixban, ezek mennyisége és mágneses járuléka azonban olyan kicsi, hogy emellett jól ki tudtuk mérni a mátrix szuszeptibilitásának hőmérsékletfüggését. Rámutattunk [B3] arra, hogy a Zr-Ni és Zr-Cu fémüvegekben hidrogénezés hatására megfigyelt¹¹⁸ Curie-Weiss-típusú szuszeptibilitás járulék eredete megmagyarázható kis mennyiségű Fe, Co és/vagy Ni szennyező jelenlétével, mivel – a Zr-hez képest jóval kisebb méretük miatt ezek az amorf mátrixban nagyon mozgékony atomok – mágneses kiválásokat képezhetnek a hidrogénezés során. Megállapítottuk [B1], hogy – míg a Pauli-szuszeptibilitás fémekre általában $(1 + AT^2)$ alakú hőmérsékletfüggést követ² – ezen fémüvegekre $(1 + AT)$ alakú hőmérsékletfüggés jellemző, egyezésben a Pd-Zr és Rh-Zr fémüvegekre kapott szakirodalmi eredményekkel¹¹⁹. Az A hőfoktényező értéke hasonlóan adódott a három Zr alapú rendszerre és viszonylag közel volt a tiszta Zr fém megfelelő értékéhez, amiből arra következtettünk, hogy a korai átmeneti fémekre jellemző Van Vleck-féle orbitális szuszeptibilitás (χ_{VV}) dominálja a mért szuszeptibilitást [B1,B2,B4].

A (Ti,Zr)-(Ni,Cu) fémüvegekre – az elektronfajhöz hasonlóan – a mért szakirodalmi mágneses szuszeptibilitás-adatokat is részletesen analizáltuk. Az összegyűjtött kísérleti adatok, beleértve egy saját mérés eredményét is [B1], a 32. ábrán láthatók. Az adatok kiértékelésénél feltételeztük a lineáris összetétel-függést, valamint azt, hogy adott korai átmeneti fém (Ti vagy Zr) esetén a Cu- és Ni-tartalmú ötvözetek adatai ugyanahhoz az értékhez extrapolálnak. A 32. ábrán behúzott egyenesek jelzik, hogy ezekkel a feltételekkel jól leírhatók voltak a kísérleti adatok.

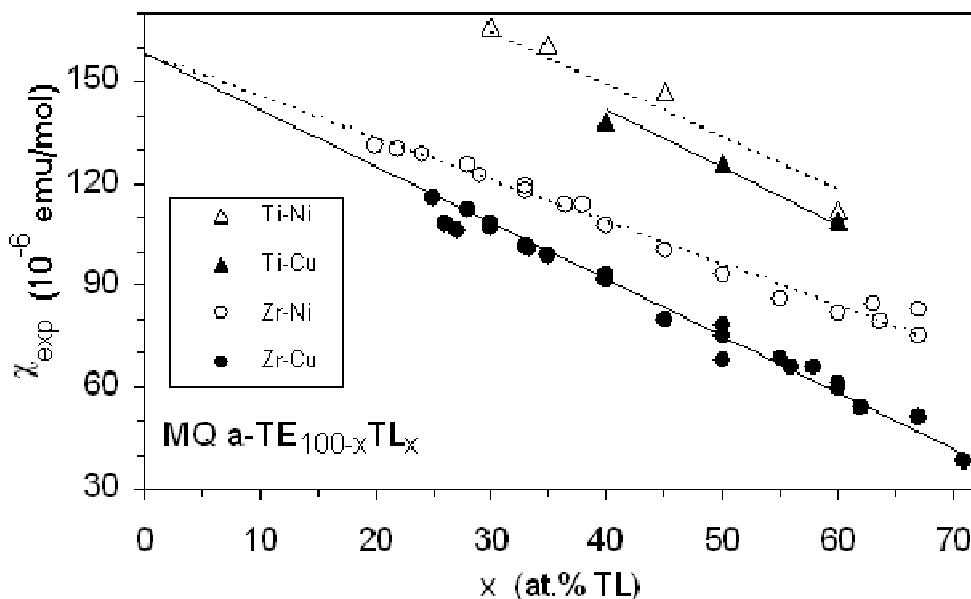
A Fermi-nívónál vett $N(E_F)$ állapotsűrűséggel összhangban (ld. 29. ábra) a kísérleti szuszeptibilitás-adatok (32. ábra) is azt mutatják, hogy a hipotetikus amorf Ti és Zr fémekre az amorf ötvözetekből extrapolált szuszeptibilitás értékek jóval meghaladják az egyensúlyi hcp Ti és Zr fázisokra ismert kísérleti adatokat [B4]. Mivel az orbitális szuszeptibilitás-járulékok lényegében nem függnek a kristályszerkezettől [B4], ez a különbség hasonló módon itt is elektronszerkezeti okokra, azaz a spinszuszeptibilitás különbségére vezethető vissza, így a szuszeptibilitás-adatok is alátámasztják azt az V.B.1 fejezetben levont következtetést, miszerint az amorf Ti és Zr fázisok, illetve ezen fémeknek a Ni és Cu fémekkel alkotott amorf ötvözetei esetén a rövidtávú topológiai rend erősen emlékeztet egy fcc-szerű szerkezetre.

Az egyes szuszeptibilitás-járulékok (ld. III.D.2 szakasz) szétválasztására elméleti számolásokat végeztünk¹²⁰ a különböző orbitális szuszeptibilitás-járulékokra a (Ti,Zr)-(Ni,Cu) rendszerekre véletlen atomelrendezésű fcc szerkezetet feltételezésével. A χ_{dia} járulékokra az összetevő fémekre korábban közölt²⁴ értékeket kaptuk: $\chi_{\text{dia}}(\text{Ti}) = -23 \cdot 10^{-6}$ emu/mol, $\chi_{\text{dia}}(\text{Zr}) = -36 \cdot 10^{-6}$ emu/mol, $\chi_{\text{dia}}(\text{Ni}) = -19 \cdot 10^{-6}$ emu/mol, $\chi_{\text{dia}}(\text{Cu}) = -19 \cdot 10^{-6}$ emu/mol. Számításaink megerősítették az eredő diamágneses szuszeptibilitás lineáris összetétel-függését²⁴ is kétalkotós ötvözetek esetén.

¹¹⁸ I. Kokanović, B. Leontić and J. Lukatella, Phys. Rev. B **41**, 958 (1990)

¹¹⁹ E.L. Venturini, R.C. Bowman, Jr. and J.S. Cantrell, J. Appl. Phys. **57**, 3542 (1985)

¹²⁰ S. Mankovsky, I. Bakonyi és H. Ebert (publikáció előkészületben)



32. ábra Kísérleti mágneses szuszceptibilitás-adatok (χ_{exp}) amorf Ti-Ni¹²¹, Ti-Cu¹²², Zr-Ni^{123,124,125,126} és Zr-Cu^{124,127,128,129,130,131} ötvözetekben. Az adatokon át húzott egyenesek lineáris fittelésnek felelnek meg. (Megjegyzés: a 125. lábjegyzet saját adat [B4].)

A Landau-féle szuszceptibilitás-járulékra (χ_L) eddig nem lehetett megbízható becslést tenni (kivéve a szabadelektron közelítésre vonatkozó $\chi_L = -1/3 \chi_P$ eredményt, amit a IV.D.2 fejezetben említettünk), most a számolásaink¹²⁰ eredménye a 33. ábrán látható. Megállapítható, hogy míg a tiszta Ti és Zr fémekre χ_L értéke igen nagy lehet (és akár pozitív is), addig az amorf ötvözetek tartományában (20 at.% Ni vagy Cu fölött) ez a járulék a késői átmeneti fém koncentrációjának növelésével egyre kisebbé válik, de teljesen elhanyagolni csak kb. 50 at.% Ni és Cu fölött lehet.

A 34. ábra mutatja a négy ötvözetrendszerre elméletileg számolt¹²⁰ χ_{VV} szuszceptibilitást az összetétel függvényében. A Ti és Zr fémekre kapott mostani eredmény¹²⁰ jól egyezik a korábban végzett számolásainkkal [B4], a Ti és Zr atomok χ_{VV} járulékára pedig azt kaptuk, hogy ezekben az ötvözetekben 10 %-nál nem nagyobb mértékben változik az összetétellel. A Ni és Cu fémekre a szakirodalomban Place és Rhodes becslését¹³² szokták használni: $\chi_{VV}(\text{Cu}) = 0$ és $\chi_{VV}(\text{Ni}) = 50 \cdot 10^{-6}$ emu/mol. A mostani számolásaink¹²⁰ megmutatták, hogy $\chi_{VV}(\text{Cu})$ értéke $20 \cdot 10^{-6}$ emu/mol körül változik (mintegy 10 %-ot) az

¹²¹ S. Kanemaki, M. Suzuki, Y. Yamada and U. Mizutani, *J. Phys. F* **18**, 105 (1988)

¹²² U. Mizutani, N. Akutsu and T. Mizoguchi, *J. Phys. F* **13**, 2127 (1983)

¹²³ E. Babic, R. Ristic, M. Miljak, M.G. Scott and G. Gegan, *Solid State Commun.* **39**, 139 (1981)

¹²⁴ Z. Altounian and J.O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. B* **27**, 4149 (1983)

¹²⁵ I. Bakonyi, H. Ebert, J. Voigtländer, K. Tompa, A. Lovas, G. Konczos, P. Bánki and H.E. Schone, *J. Appl. Phys.* **61**, 3664 (1987)

¹²⁶ R. Ristic, Z. Marohnic and E. Babic, *Fizika A* **12**, 89 (2003)

¹²⁷ I. Kokanovic, B. Leontic and J. Lukatella, *Phys. Rev. B* **41**, 958 (1990)

¹²⁸ I.R. Szofran, G.R. Gruzalski, J.W. Weymouth and D.J. Sellmyer, *Phys. Rev. B* **14**, 2160 (1976)

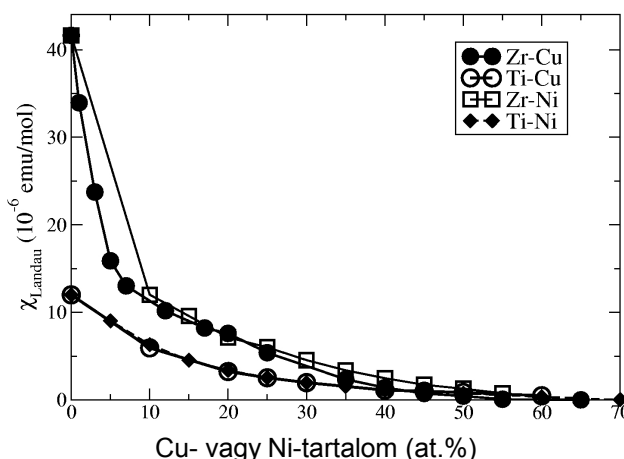
¹²⁹ E. Babic, R. Ristic, M. Miljak and M.G. Scott, in: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981)*. Eds. T. Masumoto and K. Suzuki (The Japan Institute of Metals, Sendai, 1982), p. 1079

¹³⁰ R. Ristic, E. Babic, K. Saub and M. Miljak, *Fizika* **15**, 363 (1983)

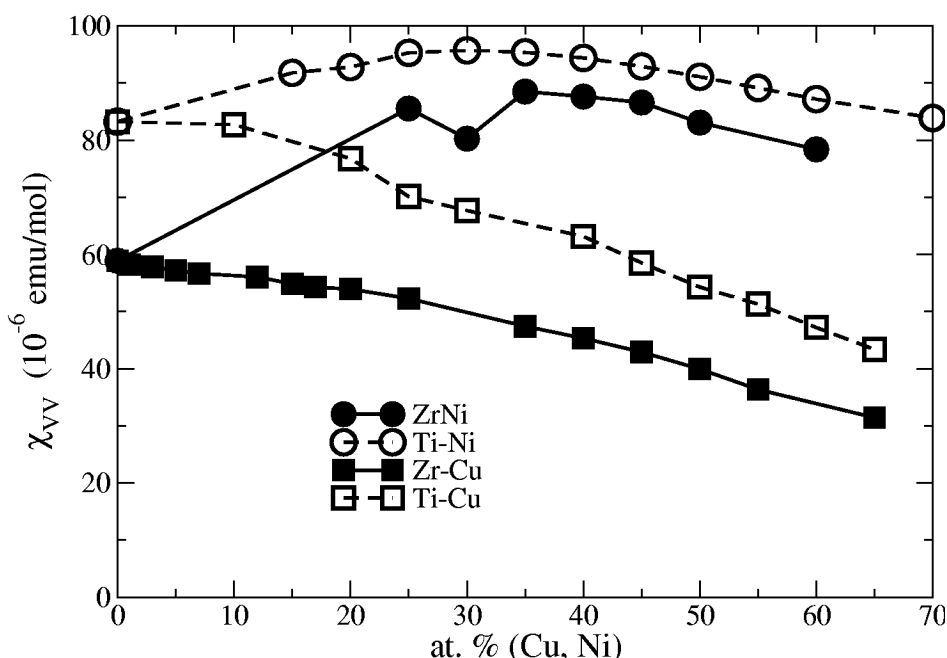
¹³¹ H.J. Eifert, B. Elschner and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. B* **25**, 7441 (1982)

¹³² C.M. Place and P. Rhodes, *phys. stat. sol. (b)* **47**, 475 (1971)

amorf ötvözetek összetétel tartományában mind a Ti-Cu, mind a Zr-Cu rendszerben és így nem elhanyagolható. A Ni atomok χ_{VV} járuléka viszont akár kétszerese is lehet a hagyományos becslésben használt értéknek és mintegy 30 %-os csökkenést mutat 20 at.% Ni-től 70 at.% Ni-ig. Mindezen sajátosságok eredményeként látható a 34. ábrán, hogy a Ti-Cu és Zr-Cu ötvözetekben χ_{VV} csökken növekvő Cu-tartalommal, míg egy enyhe maximumot mutat az összetétel tartomány közepén a Ni alapú ötvözetekben. A 32. és 34. ábrák összevetéséből az is kitűnik, hogy a χ_{VV} tag valóban a domináns járulék ezen ötvözetek szuszeptibilitásában, egyezésben a fentebb már ismertetett következtetéseinkkel [B1,B2,B4].



33. ábra Elméletileg számolt Landau-szuszeptibilitás adatok (χ_{Landau}) amorf (Ti,Zr)-(Ni,Cu) ötvözetekre¹²⁰. Az adatokon át húzott vonalak csak az egyes pontok összekötésére szolgálnak.



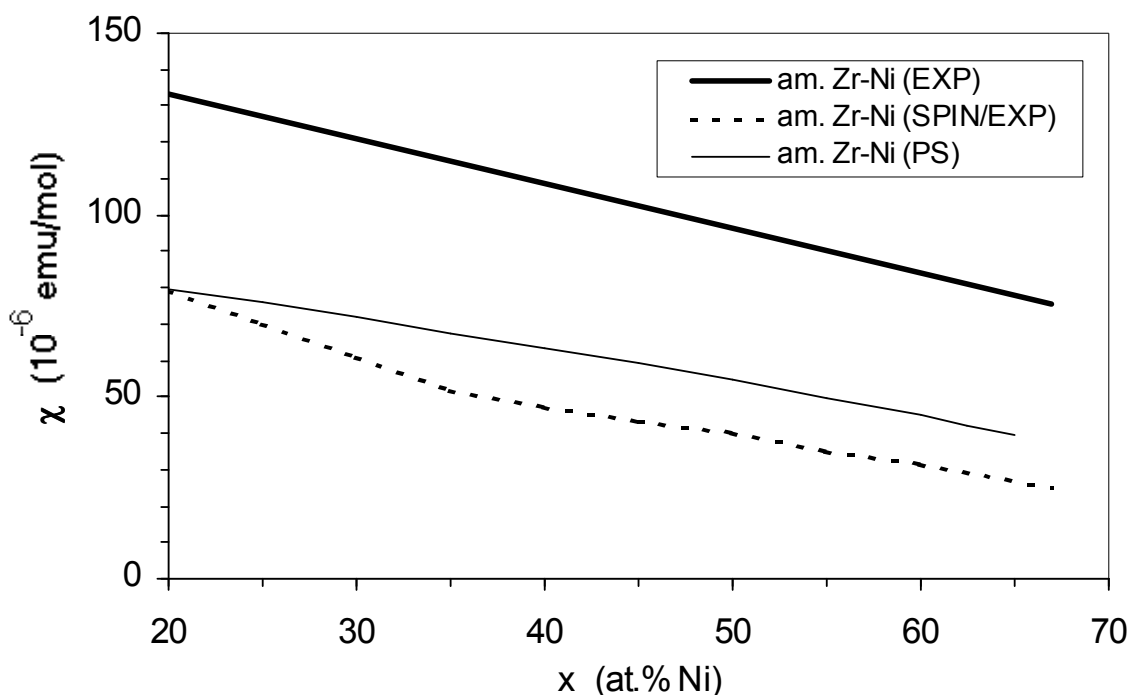
34. ábra Elméletileg számolt Van Vleck-féle szuszeptibilitás-adatok (χ_{VV}) amorf (Ti,Zr)-(Ni,Cu) ötvözetekre¹²⁰. Az adatokon át húzott vonalak csak az egyes pontok összekötésére szolgálnak.

A következőkben a Zr-Ni rendszerre vizsgáljuk meg részletesen a teljes szuszeptibilitás (χ_{tot}) és járulécai összetételfüggését és összehasonlítjuk a spinszuszeptibilitásra (χ_{spin}) a kísérleti adatokból (χ_{exp}) becsülhető járulékot az állapotsűrűségből leszármaztatható Stoner-erősítésű Pauli-szuszeptibilitással (χ_{PS}). A IV.D.2 fejezetben ismertetett összefüggések alapján és a $\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{exp}}$ összefüggés felhasználásával azt kapjuk, hogy

$$\chi_{\text{spin}} = \chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{dia}} - \chi_{\text{L}} - \chi_{\text{VV}} . \quad (24)$$

A χ_{dia} járulékot az elemkomponensekre fent ismertetett számolt értékek összetétellel súlyozott átlagával kapjuk, míg χ_{L} és χ_{VV} értékei a 33., illetve 34. ábrán láthatóak.

A paramágneses Zr-Ni ötvözetekre a 35. ábra mutatja a különbözőképpen nyert szuszeptibilitások összetételfüggését. A vastag vonal megfelel a mért értékeknek (χ_{exp}) a 32. ábráról, míg az ezekből a kísérleti adatokból az orbitális tagok korrekciójával a (24) kifejezés alapján kapott χ_{spin} értékeket a szaggatott vonal jelzi. A vékony egyenes vonal az elektronfajhő-adatok alapján leszármaztatott $N(E_{\text{F}})$ értékekből (ld. 29. ábra) kapott χ_{PS} szuszeptibilitás. Ezen utóbbi mennyiség kiszámításához a (8) összefüggést használtuk fel, amihez $N(E_{\text{F}})$ -en kívül szükség volt az I kicserélődési integrál ismeretére.



35. ábra Paramágneses Zr-Ni amorf ötvözetek különböző szuszeptibilitásai: kísérleti adatok átlaga a 32. ábráról (vastag folytonos vonal), a (24) kifejezés alapján az orbitális járulékok korrekciójával a kísérleti adatokból kapott spinszuszeptibilitás (szaggatott vonal) és a 29. ábra $N(E_{\text{F}})$ adataiból számított Stoner-erősítésű Pauli-szuszeptibilitás (vékony folytonos vonal).

Moruzzi és munkatársai számolásai szerint³ $I_{Ni} = 0.498$ eV, míg egy saját munkánkban [B4] ismertetett számolások alapján $I_{Zr} \approx 0.3$ eV vehető. A (17) kifejezés értelmében Zr-Ni ötvözetekre az átlagos kicserélődési integrál összetételfüggése a következőképpen írható fel:

$$\langle I \rangle_{Zr-Ni} = c_{Zr} [N_{Zr}(E_F)/N(E_F)]^2 I_{Zr} + c_{Ni} [N_{Ni}(E_F)/N(E_F)]^2 I_{Ni}, \quad (25)$$

ahol c_{Ni} a Ni-koncentráció és felhasználtuk, hogy $c_{Zr} = 1 - c_{Ni}$.

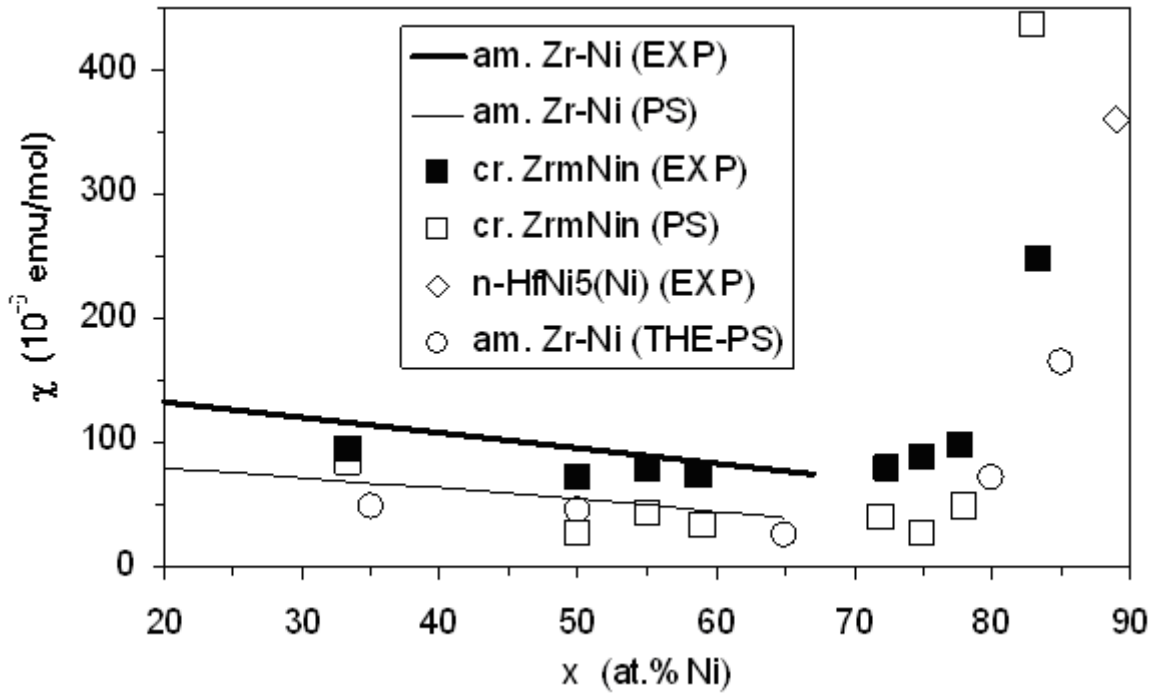
Az átlagos $\langle I \rangle_{Zr-Ni}$ mennyiség kiszámításához ismerni kellene a teljes $N(E_F)$ állapotossűrűséget és a parciális $N_{Zr}(E_F)$ és $N_{Ni}(E_F)$ állapotossűrűségeket. Ennek hiányában az alábbi megfontolásokkal becsülhetjük $\langle I \rangle_{Zr-Ni}$ összetételfüggését. Tudjuk, hogy a vizsgált összetétel tartományban a Zr d-állapotok dominálnak a Fermi-nívónál, ezért az $N_{Zr}(E_F)/N(E_F)$ arány közel van 1-hez, bár növekvő Ni-tartalommal nyilván csökken kissé. Így végeredményben a (25) kifejezésben az első tag a lineárisnál valamivel erősebben csökken c_{Ni} növekedésével. Ugyanakkor bár $N_{Ni}(E_F)/N(E_F)$ jóval 1 alatt marad mindvégig, viszont lényegesen nő 20 és 70 at.% Ni között. Mivel I_{Ni} nagyobb, mint I_{Zr} ($I_{Ni} \approx 5/3 I_{Zr}$), ez részben kompenzálhatja a kisebb Ni parciális állapotossűrűséget és ezért a (25) kifejezés második tagja erőteljesebben növekszik és változása összemérhető lehet az első taggal. Így az Zr-Ni ötvözetekre egy lineáris interpolálás az I_{Zr} és I_{Ni} mennyiségek között bizonyára egy jó közelítés $\langle I \rangle_{Zr-Ni}$ összetételfüggésére. Ezen feltevés felhasználásával kaptuk a 35. ábra vékony vonallal jelzett szuszceptibilitás-adatait (χ_{PS}).

Látható, hogy a kísérleti adatok megfelelő korrekciójával kapott spinsuszceptibilitás és az elektronfajhő-adatokból nyert állapotossűrűség felhasználásával kapott χ_{PS} értékek elég közel esnek egymáshoz és nagyon hasonló összetételfüggést mutatnak (a kvantitatív eltérés részben nyilván éppen $\langle I \rangle_{Zr-Ni}$ fenti közelítésének hibájából eredhet).

A 35. ábra alapján mindenesetre megállapítható, hogy a 70 at.% Ni-tartalom alatti összetétel tartományban a kísérleti szuszceptibilitás megfigyelt csökkenése növekvő Ni-tartalommal szinte teljes egészében a spinsuszceptibilitás összetételfüggéséből ered.

A 36. ábra mutatja 20 és 90 at.% Ni-tartalom között a különbözőképpen meghatározott szuszceptibilitásokat az amorf Zr-Ni ötvözetekre (ld. 32. ábra) és a megfelelő kristályos Zr_mNi_n intermetallikus fázisokra¹³³, valamint a $Hf_{11}Ni_{89}$ összetételű nanokristályos $HfNi_5$ ötvözetre [B10]. Megállapítható, hogy nem túl nagy Ni-tartalmakig (< 70 at.% Ni) az amorf és kristályos fázisokra mind a mért, mind a χ_{PS} szuszceptibilitás hasonló jellegű csökkenést mutat a Ni-tartalom növelésével. Ugyanakkor 70 at.% Ni-tartalom felett a szuszceptibilitás-adatok egyöntetűen egy erőteljes növekedést mutatnak annak következtében, hogy a Stoner-erősítés itt hirtelen elkezd nőni az egyre nagyobb $N(E_F)$ állapotossűrűség miatt (vegyük figyelembe, hogy I csak nagyon lassan változik az összetétellel). Az is látszik a 36. ábrán, hogy a magas Ni-tartalmú amorf Zr-Ni ötvözetekre elméletileg számolt állapotossűrűségekből^{7,57} (ld. 30. ábra) kapott χ_{PS} szuszceptibilitás-adatok is megerősíti az előbbi trendeket. A szuszceptibilitás 30. ábrán látható erőteljes növekedése a nagy Ni-tartalmak felé már jelzi a közeledést a PM-FM átmenethez, ami 90 at.% Ni környékén következik be, mint azt a következő fejezetben tárgyaljuk.

¹³³ A. Amamou, R. Kuentzler, Y. Dossmann, P. Forey, J.L. Glimois and J.L. Feron, *J. Phys. F* **12**, 2509 (1982)



36. ábra Kísérletileg mért szuszceptibilitás (χ_{exp}) és a Fermi-nívón vett állapotsűrűségből lezámaztatott Stoner-erősítésű Pauli-szuszeptibilitás (χ_{PS}) összetételfüggése a Zr-Ni rendszerben. Az egyes szuszceptibilitás-adatok magyarázata: (a) átlagos kísérleti χ_{exp} adatok amorf Zr-Ni ötvözetekre a 32. ábráról (folytonos vastag vonal); (b) χ_{PS} a 29. ábra $N(E_F)$ adatai alapján amorf Zr-Ni ötvözetekre (vékony folytonos vonal); (c) kísérleti χ_{exp} adatok¹³³ a sztöchiometrikus Zr_mNi_n vegyületfázisokra (■); (d) χ_{PS} a kísérletileg meghatározott $N(E_F)$ adatok¹³³ alapján a sztöchiometrikus Zr_mNi_n vegyületfázisokra (□); (e) kísérleti χ_{exp} adat [B10] a mintegy 6 at.% Ni többletet mutató nanokristályos HfNi₅ fázisra (◇); (f) χ_{PS} elméletileg számolt $N(E_F)$ adatok^{7,57} alapján amorf Zr-Ni ötvözetekre (○).

3. PM-FM átmenet Ni-(Zr,Hf) ötvözetekben (6. tézispont)

A Zr-Ni rendszerben 70 at.% felett a fázisdiagram tulajdonságai miatt gyorshűtéssel nem állítható elő amorf állapot, kivéve a 91 at.% Ni-nél található eutektikus összetétel környékén. Korábbi mágneses vizsgálatok ferromágnességet jeleztek a gyorshűtött $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ fémüvegre^{78,134} és ferromágnességre következtettek Hall-effektus mérések alapján⁷⁹ porlasztott amorf Zr-Ni vékonyrétegekre is ebben az összetétel-tartományban.

Hélium atmoszférában végzett gyorshűtéssel sikerült előállítanunk^{80,81} amorf $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ és $\text{Zr}_9\text{Ni}_{91}$ amorf ötvözeteket és a $\text{Zr}_9\text{Ni}_{91}$ összetétel-nél egy bcc szerkezetű nemegyensúlyi Ni(Zr) ötvözetet. A Ni-metalloid ötvözetekhez hasonlóan széles hőmérséklet- és mágneses tér tartományban részletesen vizsgáltuk [B7,B10] ezen ötvözetek mágnesezettségét és ezeket a vizsgálatokat kiterjesztettük egy hasonló körülmények között előállított és HfNi_5 szerkezetű nanokristályos $\text{Hf}_{11}\text{Ni}_{89}$ ötvözetre is [B8,B10].

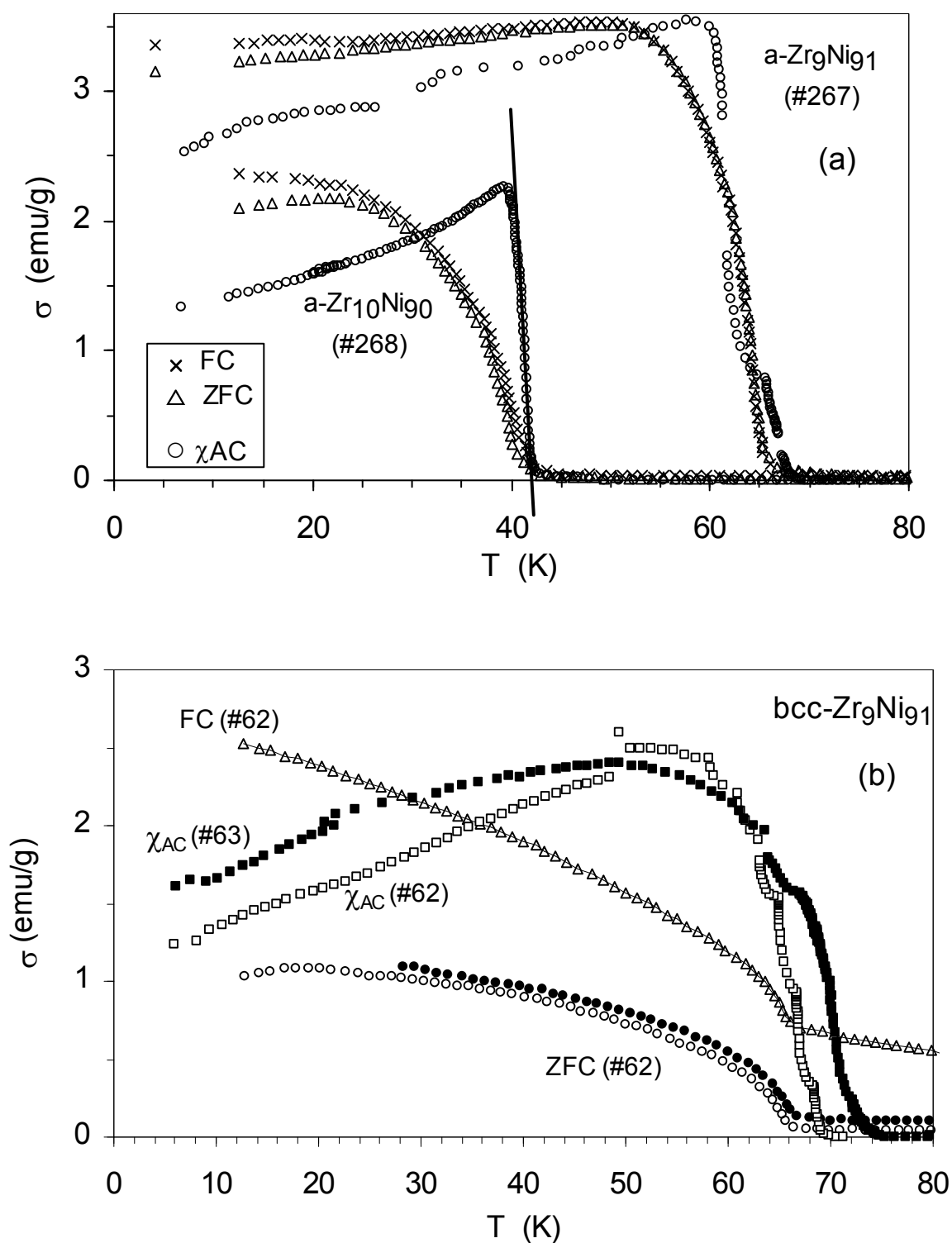
Első lépésben kisterű mágnesezettség- és váltóáramú kezdőpermeabilitás (χ_{AC}) méréseket végeztünk 5 K és 300 K között a mágneses átalakulási hőmérsékletek megállapítására. Ezen vizsgálatok eredménye a Zr-Ni ötvözetekre a 37. ábrán látható. A kisterű mágnesezettség mérés 10 Oe-es mágneses térben történt 5 K-tól 300 K-ig változtatva a hőmérsékletet, miután a mintát vagy nulla külső mágneses térben (ZFC = zero field cooling) vagy 10 Oe-es külső mágneses térben (FC = field cooling) lehűtöttük 300 K-ről 5 K-re. A χ_{AC} mérésnél a váltóáramú kezdőpermeabilitás valós részét rögzítettük – általában csökkenő hőmérséklet mellett – ugyanebben a hőmérséklettartományban 6 kHz-es frekvenciát és $H_{\max} = 20$ mOe-es gerjesztő teret alkalmazva.

A 37a. ábrán látható, hogy a kisterű mágnesezettség/ χ_{AC} mérések jól meghatározott PM-FM fázisátalakulást jeleznek a két amorf ötvözetre, a Curie-hőmérsékletek értéke pedig $T_c = 41$ K/42 K ($\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$) és 66 K/69 K ($\text{Zr}_9\text{Ni}_{91}$). Az a tény, hogy egy adott ötvözetnél az FC és ZFC módszerrel kapott mágnesezettség értékek között csak kicsit térnek el egymástól a T_c alatt, azt jelzi, hogy mindkét ötvözet mátrixa mágneses szempontból homogén. A T_c értékek különbsége a két ötvözetre a Ni-tartalmak különbségét tükrözi, a várakozásnak megfelelően magasabb Ni-tartalom esetén magasabb a Curie-pont is.

A 37b. ábra azt mutatja, hogy a $\text{Zr}_9\text{Ni}_{91}$ ötvözetből készült két bcc szerkezetű gyorshűtött szalag (#62 és #63) mátrixának Curie-pontja 70 K körüli, ami nagyon közel van az amorf $\text{Zr}_9\text{Ni}_{91}$ ötvözetéhez (ld. 37a. ábra). A #62 szalagon végzett FC és ZFC mérések eredményei közötti különbség azonban arra utal, hogy a bcc mátrixtól eltérő viselkedésű (eltérő kémiai összetételű) tartományok is vannak jelen ebben a szalagban. Részletesebb vizsgálatok [B7,B10] a bcc- $\text{Zr}_9\text{Ni}_{91}$ szalagokon megmutatták, hogy a mátrix 70 K körüli Curie-pontja mellett azonosítani lehet 30 K és 150 K körüli mágneses átalakulási hőmérsékleteket is, sőt az amorf $\text{Zr}_9\text{Ni}_{91}$ szalagban igen kis mennyiségben olyan tartományok is előfordulnak, amelyekre ez a hőmérséklet 200 K és 250 K közé esik.

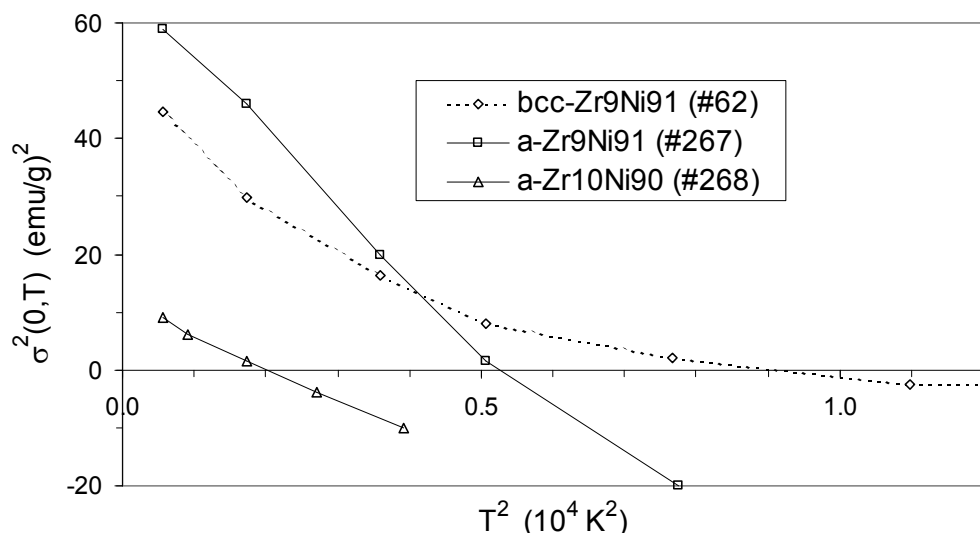
Az amorf és bcc Zr-Ni ötvözetek mágneses viselkedése közötti hasonlóságok és eltérések megfigyelhetők a mágneses izotermák Arrott-diagram szerinti (ld. (22) egyenlet) kiértékelésénél is. Mint azt az V.A.3 fejezetben a Ni-P ötvözetek kapcsán tárgyaltuk, a minta egész térfogatában homogén telítési mágnesezettségű ötvözeteknél az Arrott-diagramok egymással párhuzamos egyenesekből állnak, míg ettől a viselkedéstől erős eltérések tapasztalhatók, ha a mintában a telítési mágnesezettség térbelileg inhomogén.

¹³⁴ S. Ohnuma, K. Shirakawa, M. Nose and T. Masumoto, *IEEE Trans. Magn.* **16**, 910 (1980)



37. ábra Kisterű FC és ZFC mágnesezettség (σ) és váltóáramú kezdőpermeabilitás (χ_{AC}) hőmérsékletfüggése (a) amorf és (b) bcc Zr-Ni ötvözetekre [B10]. A χ_{AC} adatokat önkényes egységekben ábráztuk (az adatokban megfigyelhető lépcsős jellegű változások a kézi hőmérsékletvezérlés miatt fordulnak elő). Az amorf $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ minta χ_{AC} adataihoz húzott egyenes extrapolálása az abszcisszához mutatja a Curie-pont meghatározásának módját.

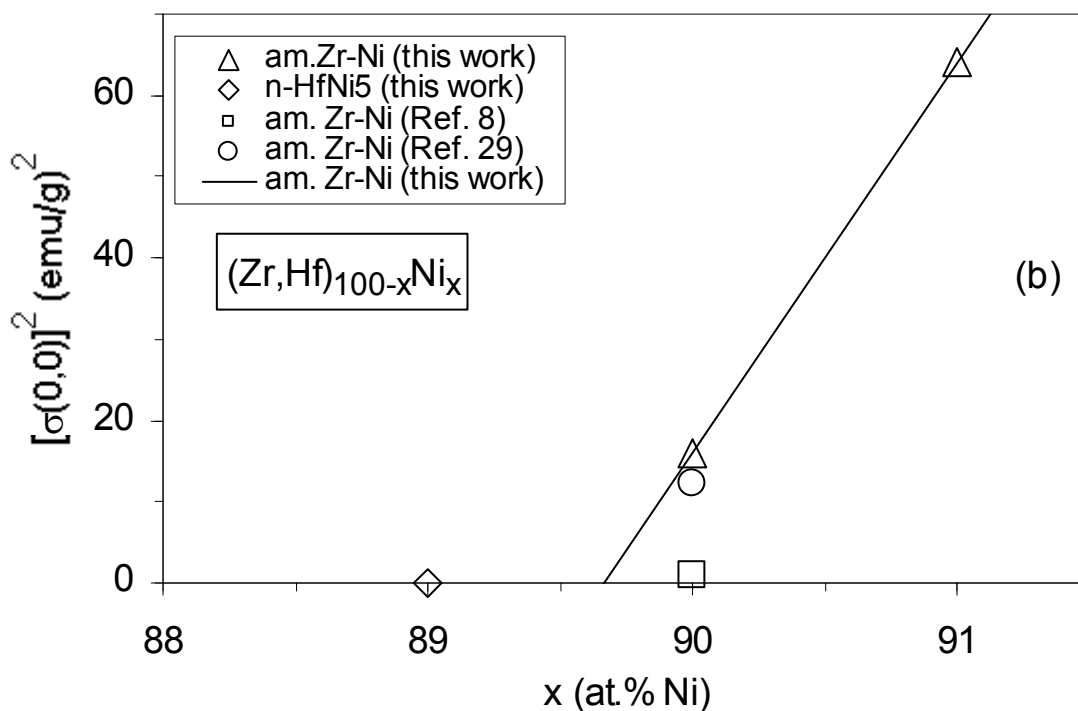
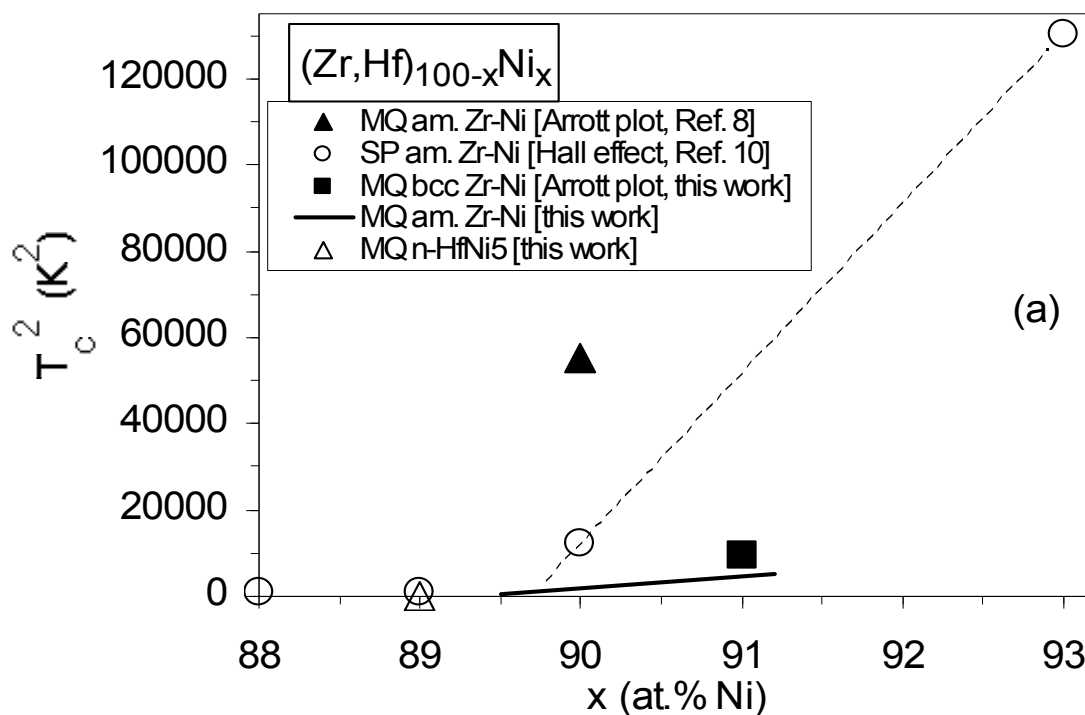
Míg az amorf Zr-Ni ötvözetekre az Arrott-diagramok – a ZFC/FC mérésekkel összhangban – térbelileg homogén mágneses viselkedést jeleztek, addig a bcc-Zr₉Ni₉₁ ötvözetre az Arrott-diagram erős eltérést jelzett a homogén mágneses állapottól [B10]. Ezt jól szemlélteti továbbá a 38. ábra is, ahol a (23) egyenlet szerinti $\sigma^2 - T^2$ ábrázolás látható az amorf és bcc Zr-Ni mintáinkra. Ezen a diagramon a $\sigma^2(0,T) = 0$ állapot definiálja a Curie-pontot, ami jól meghatározott a két amorf ötvözetre és az így kapott T_c értéke is jól egyezik a 37a. ábráról ugyanezen ötvözetekre leolvasható Curie-hőmérsékletekkel. Ezzel szemben a bcc-Zr₉Ni₉₁ ötvözetre a $\sigma^2 - T^2$ ábrázolás pontjai nem adnak egyenest, miáltal az ebből kapott T_c értéke sem olyan jól definiált, ráadásul ez a 96 K körüli érték jóval nagyobb, mint a 40b. ábra szerinti szerinti 70 K körüli Curie-pont. Mindezek egyértelműen jelzik, hogy a bcc fázis mátrixában jelentős mennyiségű, a mátrixétól eltérő viselkedést mutató szegregációk vannak. Ezek mennyisége az előállítási körülményektől erősen függ, mint azt a Ni-P és Ni-B ötvözeteknél is láttuk (V.A.3 fejezet). Jól szemlélteti ezt a tényt az is, hogy a szakirodalomban⁷⁸ egy gyorsított amorf Zr₁₀Ni₉₀ ötvözetre 235 K-t határoztak meg az Arrott-diagram alapján.



38. ábra A telítési mágneszettség $\sigma(0,T)$ hőmérsékletfüggésének ábrázolása egy $\sigma^2(0,T) - T^2$ diagramon az a-Zr₁₀Ni₉₀, a-Zr₉Ni₉₁ és bcc-Zr₉Ni₉₁ ötvözetekre [B10]. A $\sigma^2(0,T)$ adatokat az Arrott-diagramok ordinátametszeteiből kaptuk $H = 0$ -ra végzett extrapolálással. A Curie-hőmérsékletet egy adott ötvözetre a $\sigma^2(0,T) = 0$ feltétel definiálja. A vonalak csak a kísérleti adatpontok összekötésére szolgálnak.

Méréseink szerint [B8,B10] a HfNi₅ szerkezetű nanokristályos Hf₁₁Ni₈₉ ötvözet mátrixa Pauli-paramágneses marad egészen 5 K-ig, bár nagyon kis mennyiségben előfordulnak benne olyan inhomogenitások, amelyek még szobahőmérsékleten is mágnesesek.

A fenti mágneses adatok alapján most már meghatározhatjuk a (Zr,Hf)-Ni ötvözetekre a PM-FM átmenet kritikus koncentrációját a Ni-metalloid rendszerekhez hasonlóan a Mathon-diagramok^{106,107} segítségével, amelyek a 39. ábrán láthatók. A folytonos egyenes vonalak alapján, amelyek fitteléséhez csak a saját adatainkat vettük figyelembe, mind a Curie-pont, mind a telítési mágneszettség esetében $c_{Ni} = 89,5$ at.% körüli érték adódik a kritikus Ni koncentrációra. A korábban amorf Zr-Ni ötvözetekre közölt, azonos Ni-tartalomnál a mi mintáinkhoz képest jóval nagyobb Curie-hőmérsékletek az ezen korábbi mintákban nyilván nagyobb mennyiségben jelenlevő mágneses inhomogenitásoknak tulajdoníthatók, amelyek hatására az Arrott-diagram magasabb Curie-hőmérsékletet jelez, mint a homogén mátrix tényleges Curie-pontja, amint azt a Ni-metalloid rendszereknél is láttuk.



39. ábra Mathon-diagramok a (Zr,Hf) -Ni ötvözetrendszerre: (a) T_c^2 és (b) $\sigma^2(0,0)$ a Ni-tartalom függvényében [B10]. A "this work" megjelölésű adatok a saját eredmények, és feltüntettük a szakirodalomban található megfelelő adatokat is (az ezekre vonatkozó hivatkozásszámok a [B10] munkánk irodalomjegyzékére utalnak). A folytonos vonalak a fittelt Mathon-egyeneseket jelentik a saját adatainkra, de figyelmen kívül hagyva a bcc- Zr_9Ni_{91} szalag Arrott-diagramból kapott T_c -jét (■ jel).

VI. AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK TÉZISEI

A. Nikkel-metalloid ötvözetek

1. *Ni-metalloid ötvözetek elektronszerkezetének felderítése elektronfajhő-adatok alapján*

Paramágneses Ni(-Cu)-metalloid amorf ötvözetekre és kristályos vegyületfázisokra meghatároztam az $N(E)$ elektronállapot-sűrűség függvény ötvözéssel való változását elektronfajhő-adatok alapján [A2,A3,A9]. Megállapítottam, hogy a PM állapot ellenére a 3d-sáv még nem teljesen betöltött ezen ötvözetekben, így a Fermi-nívónál vett $N(E_F)$ állapotsűrűségnek jelentős d-sáv járuléka van [A2,A3,A4,A9]. Ezeket a következtetéseket később a szakirodalmi elméleti sávszerkezet számolások kvantitatívan is alátámasztották. A Ni-B ötvözetrendszer esetén [A9] a kísérleti $N(E_F)$ adatokból meghatároztam a vezetési elektronok spin szuszeptibilitását, ami jó egyezést mutatott a megfelelő kísérleti értékeimmel.

2. *Ni-metalloid olvadékok mágneses szuszeptibilitásának hőmérsékletfüggése*

Paramágneses Ni-metalloid ötvözetek esetén kísérletekből megállapítottam, hogy az olvadék állapot mágneses szuszeptibilitása lineárisan változik a hőmérséklettel és korreláció van a szuszeptibilitás nagysága és hőfoktényezője között [A5,A7,A9]. Az $N(E)$ elektronállapot-sűrűség függvény alakja alapján megmagyaráztam [A6,A9] a szuszeptibilitás és annak hőfoktényezője közötti korrelációt. Megállapítottam [A6,A9], hogy a vizsgált rendszerekben a Fermi-függvény közvetlen hőmérsékletfüggéséből eredő járulék dominál a Pauli-szuszeptibilitás megfigyelt hőmérsékletfüggésében.

3. *PM-FM átmenet Ni-metalloid ötvözetekben*

Figyelembe véve, hogy nikkel-metalloid ötvözetekben a metalloidtartalom növelésével a telítési mágnesezettség mellett a Curie-hőmérséklet is csökken [A7], a korábban a PM-FM átmenet leírására általánosan használt "merev sáv feltöltődési modell" olyan módosítását javasoltam [A1], miszerint a $Ni\ d\uparrow$ és $d\downarrow$ alsávjai közötti kicserélődési felhasadás is csökken a metalloidok beötvözésével és a Ni d-alsávok felhasadásának megszűnése jóval a d-sáv teljes betöltődése előtt bekövetkezik, összhangban az 1. tézisponttal. Kémiaiilag elegendően homogén amorf Ni-P ötvözeteken végzett kísérletekkel megmutattam [A7], hogy ilyen rendszerekben a PM-FM átmenet a mátrix Stoner-féle erősítési tényezőjének fokozatos növekedésével megy végbe, nem pedig kis mágneses tartományok (klaszterek) perkolációjával, mint azt korábbi vizsgálatokból következtették. Megállapítottam [A7], hogy a ferromágneses Ni-P ötvözetek viselkedése a PM-FM átmenet közelében a "nagyon gyenge itineráns ferromágnesség" (VWIF) modelljével írható le. A Ni-P rendszeren végzett mérések alapján megállapítottam, hogy a PM-FM átmenet kritikus koncentrációja 86 at.% Ni körül van [A7], míg a Ni-B rendszer esetén – metallurgiai problémák miatt – csak egy alsó becslést (81 at.% Ni) tudtam adni [A1,A5,A8,A9]. Rámutattam, hogy a PM-FM átmenet tanulmányozására általánosan használt Arrott-diagramok túlbecsülik a Curie-hőmérsékletet mágnesesen heterogén VWIF típusú anyagok esetén [A7,A8,A9].

B. Ni-Zr típusú ötvözetek

4. *Ni-Zr típusú fémüvegek elektronszerkezete és rövidtávú atomi rendje*

Amorf (Ti,Zr)-(Ni,Cu) ötvözetekre a 20 és 70 at.% Ni- és Cu-tartalom közötti összetétel tartományban a szakirodalmi kísérleti elektronfajhő-adatok alapján azt találtam [B5], hogy a Fermi-nívónál az elektronállapot-sűrűséghez a Ti, ill. Zr d-sáv adja a döntő járulékot, összhangban a szakirodalmi fotoelektron-spektroszkópiai mérésekkel és

sávszerkezet-számolási eredményekkel. Az elektronfajhő értékekből ezen rendszerekre meghatároztam [B5] $N(E_F)$ értékeit az összetétel függvényében, amelyek jó egyezést mutattak a szakirodalmi elméleti sávszerkezet-számolások eredményeivel. A hipotetikus amorf Ti és Zr fémekre extrapolált kísérleti $N(E_F)$ értékeket összehasonlítva a szakirodalmi adatokból leszármaztatott, illetve elméletileg kiszámolt [B4] értékekkel arra következtettem [B5], hogy ezen amorf ötvözetek rövidtávú topológiai rendje erősen emlékeztet a lapcentrált köbös (fcc) kristálybeli atomelrendeződésre. Ezt a megállapítást a szakirodalmi kísérleti atomtérfogat-adatokra széles összetétel-tartományban végzett analízisem [B6,B9] is megerősítette.

5. Ni-Zr típusú fémüvegek szuszeptibilitás járuléka

Amorf $(Zr_{0.50}Ni_{0.50})_{100-x}P_x$ ($0 \leq x \leq 7$) ötvözetekre kísérletileg megállapítottam [B1], hogy – míg a Pauli-szuszeptibilitás fémekre általában $(1 + AT^2)$ alakú hőmérsékletfüggést követ – ezen fémüvegek mátrixára $(1 + AT)$ alakú hőmérsékletfüggés jellemző, egyezésben a Pd-Zr és Rh-Zr fémüvegek kapott szakirodalmi eredményekkel. Az ilyen típusú amorf ötvözetek szuszeptibilitásának egyes járulékait elemezve megállapítottam (B1,B2, B4 és publikálatlan eredmények), hogy a korai átmeneti fémekre jellemző Van Vleck-féle orbitális szuszeptibilitás (χ_{VV}) dominál a mért szuszeptibilitásban. A (Ti,Zr)-(Ni,Cu) rendszerek mágneses szuszeptibilitásának növekvő Ni-, ill. Cu-tartalommal megfigyelt csökkenését a Pauli-szuszeptibilitás járulék csökkenésével magyaráztam. A Ni-Zr rendszerben 70 at.% Ni felett a kísérleti szuszeptibilitás-adatokban megfigyelt növekedést azzal magyaráztam, hogy megnő a Stoner-féle erősítési tényező, jelezve a PM-FM átmenethez történő közeledést. A Zr-Ni és Zr-Cu fémüvegekben hidrogénezés hatására a szakirodalomban megfigyelt Curie-Weiss típusú szuszeptibilitás járulék eredetét megmagyaráztam [B3] a H atomok hatására az igen erőteljes késői átmeneti fématom mozgékonyság miatt fellépő szegregációval, ha jelen van kis mennyiségű Fe, Co és/vagy Ni szennyező.

6. PM-FM átmenet Ni-(Zr,Hf) ötvözetekben

A 90 at.% körüli Ni-tartalmú Ni-Zr amorf ötvözetekre kísérletileg megállapítottam [B7,B10], hogy a homogén mátrix Curie-hőmérséklete lényegesen kisebb a korábban közölt értékeknél és jól egyezik az eddig mágneses szempontból egyáltalán nem vizsgált hasonló összetételű, bcc-szerkezetű Ni(Zr) nemegyensúlyi fáziséval. Megállapítottam [B7,B10], hogy ezek a Ni-dús Ni-Zr ötvözetek is nagyon gyenge itineráns ferromágnesek (VWIF). Rámutattam [B10], hogy az Arrott-diagramon alapuló kiértékelési módszer – a Ni-metalloid rendszerekhez hasonlóan – itt is túlbecsüli a T_c -t mágnesesen heterogén rendszerekre. A Ni_5Hf szerkezettel rendelkező, $Ni_{89}Hf_{11}$ összetételű nanokristályos ötvözet mátrixára kísérletileg megállapítottam [B8,B10], hogy paramágneses (vagy legalábbis $T_c < 5$ K). A Ni-(Zr,Hf) rendszer PM-FM átmenetének kritikus koncentrációjára kísérleti adatok alapján azt kaptam [B7,B10], hogy 90 at.% Ni körül van.

x x x x x

A bemutatott kutatási eredmények alapkutatás jellegűek. A kiválasztott Ni alapú ötvözeteken saját és irodalmi eredmények analíziséből leszármaztatott következtetések egyrészt új információkat nyújtanak ezen speciális anyagcsalád atomi szerkezete és elektronszerkezete összefüggéseiről, másrészt összhangban vannak a más módszerekkel nyert eredményekkel, különös tekintettel az elméleti sávszerkezet számolásokkal. Így hozzájárultak ezen elméleti módszerek ilyen rendezetlen rendszerekre történő megbízható alkalmazhatóságának kísérleti igazolásához és ezáltal a gyakorlati életben egyre fontosabb szerepet játszó nemegyensúlyi ötvözetek tulajdonságainak szilárdtestfizikai alapokon nyugvó mélyebb megértéséhez.

VII. A TÉZISEK ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK

(IF = folyóirat impakfaktora a megjelenés évében vagy az utolsó ismert évben; FH = független hivatkozások száma)

A. Nikkel-metalloid ötvözetek

1. I. Bakonyi:

On the magnetism of nickel-metalloid alloys.

In: Proc. 5th Int. Seminar on Magnetism (Berggiesshübel, GDR, 1984). Wiss. Zeitschrift der Hochschule für Verkehrswesen (Dresden), Sonderheft 13, pp. 161-164 (1984)
[ISSN 0043-6844] [IF = ---] {FH = 0}

2. R. Kuentzler, I. Bakonyi and A. Lovas:

Low-temperature specific heat study of $Ni_{81.5}P_xB_{18.5-x}$ ($0 \leq x \leq 18.5$) metallic glasses.
Solid State Commun. **55**, 567-571 (1985) [IF = 2.123] {FH = 18}

3. U. Mizutani and I. Bakonyi:

Low-temperature specific heats of pseudo-binary $(Ni_{1-x}Cu_x)_{80}P_{20}$ and $(Ni_{1-x}Cu_x)_{77}B_{13}Si_{10}$ metallic glasses.
J. Phys. F: Met. Phys. **16**, 1583-1591 (1986) [IF = 2.057] {FH = 0}

4. I. Bakonyi, H. Ebert, J. Voithländer and A. Lovas:

Magnetization study of amorphous $Ni_{75}TM_5P_{20}$ alloys with $TM = Ti$ to Cu .
J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, 243-244 (1986) [IF = 1.420] {FH = 3}

5. I. Bakonyi, H. Ebert, W. Socher, J. Voithländer, E. Wachtel, N. Willmann and B. Predel:

Magnetic properties of amorphous and liquid Ni-P-B alloys.
J. Magn. Magn. Mater. **68**, 47-53 (1987)* [IF = 1.410] {FH = 8}

6. I. Bakonyi and J. Kollár:

Temperature-dependence of the Pauli susceptibility in liquid Ni-B-P alloys.
Physica B **161**, 36-38 (1989) [IF = 2.903] {FH = 0}

7. I. Bakonyi, A. Burgstaller, W. Socher, J. Voithländer, E. Tóth-Kádár, A. Lovas, H. Ebert, E. Wachtel, N. Willmann and H.H. Liebermann:

Magnetic properties of electrodeposited, melt-quenched and liquid Ni-P alloys.
Phys. Rev. B **47**, 14961-14976 (1993) [IF = 3.159] {FH = 20}

8. L.F. Kiss, I. Bakonyi, A. Lovas, M. Baran, J. Kadlecová:

Magnetic properties of amorphous $Ni_{81.5-x}Fe_xB_{18.5}$ alloys ($x = 1, 2, 3$): A further key to understand the magnetism of amorphous $Ni_{81.5}B_{18.5}$.
Phys. Rev. B **64**, 064417/1-7 (2001) [IF = 3.070] {FH = 0}

9. I. Bakonyi, E. Babić, M. Miljak, R. Lück, J. Bahle, R. Hasegawa, J. Kollár:

Magnetic properties and electronic structure of amorphous, crystalline and liquid Ni-B alloys.
Phys. Rev. B **65**, 104423/1-9 (2002) [IF = 3.327] {FH = 2}

*A kandidátusi tézisekben is szereplő publikáció, de ebből a jelen MTA Doktora értekezésben csak a Ni-P-B ötvözetek olvadákká állapotú szuszceptibilitás adatait használok fel, amelyek tárgyalása nem szerepelt a kandidátusi tézisekben.

B. Ni-Zr típusú ötvözetek

- B1. **I. Bakonyi**, H. Ebert, J. Voigtländer, K. Tompa, A. Lovas, G. Konczos, P. Bánki and H.E. Schone:
Magnetization and ^{31}P NMR study of $(\text{Zr}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{100-x}\text{P}_x$ metallic glasses with $0 \leq x \leq 7$.
J. Appl. Phys. **61**, 3664-3666 (1987) [IF = 1.726] {FH = 2}
- B2. **I. Bakonyi** and H. Ebert:
On the magnetic susceptibility contributions of Zr metal.
J. Magn. Magn. Mater. **89**, 350-354 (1990) [IF = 1.485] {FH = 2}
- B3. **I. Bakonyi**:
Comment on "Weak-localization and Coulomb-interaction effects in hydrogen doped Zr-Ni and Zr-Cu metallic glasses".
Phys. Rev. B **45**, 5066-5069 (1992) [IF = 3.259] {FH = 2}
- B4. **I. Bakonyi**, H. Ebert and A.I. Liechtenstein:
Electronic density of states and magnetic susceptibility of the different structural modifications of Ti, Zr and Hf metals.
Phys. Rev. B **48**, 7841-7849 (1993) [IF = 3.159] {FH = 27}
- B5. **I. Bakonyi**:
Electronic properties and atomic structure of (Ti,Zr,Hf)-(Ni,Cu) metallic glasses.
J. Non-Cryst. Sol. **180**, 131-150 (1995) [IF = 1.132] {FH = 9}
- B6. **I. Bakonyi**, É. Kisdi-Koszó, Z. Altounian:
Atomic volumes and magnetic properties of melt-quenched $(\text{Zr,Hf})_{10}(\text{Fe,Co,Ni})_{90}$ type metastable alloys.
Mater. Sci. Eng. A **226-228**, 641-645 (1997) [IF = 0.842] {FH = 1}
- B7. **I. Bakonyi**, V. Skumryev, R. Reisser, G. Hilscher, L.K. Varga, L.F. Kiss, H. Kronmüller and R. Kirchheim:
Preparation, structure and physical properties of Fe-, Co- and Ni-rich melt-quenched ribbons containing Zr or Hf. Part III: Magnetic properties.
Z. Metallkde **88**, 117-124 (1997) [IF = 0.845] {FH = 3}
- B8. Z.F. Dong, K. Lu, R. Lück, **I. Bakonyi**, Z.Q. Hu:
Structural identification of a melt-spun Hf-Ni nanocrystalline alloy.
Nanostruct. Mater. **9**, 363-366 (1997) [IF = 1.145] {FH = 0}
- B9. **I. Bakonyi**:
Atomic volumes and local structure of metallic glasses.
Acta. Mater. **53**, 2509-2520 (2005) [IF(2004) = 3.690] {FH = 2}
- B10. **I. Bakonyi**, L.F. Kiss, E. Varga, L.K. Varga:
Magnetic properties of metastable Zr-Ni and Hf-Ni alloys around the paramagnetic-ferromagnetic transition.
Phys. Rev. B **71**, 014402/1-8 (2005) [IF(2004) = 3.080] {FH = 2}

A fenti 19 publikáció (A+B) összesített impaktfaktora: 39,5 (IF/publikáció = 2,1).

A független hivatkozások száma a fenti cikkekre: 101 (FH/publikáció = 5,3).

Bakonyi Imre publikációs tevékenységének scientometriai adatai (2007. március 23.):

Nemzetközi folyóiratcikk: 132 (összesített impaktfaktor: kb. 183)

Konferencia-kiadványokban megjelent publikációk: 34

Könyvfejezet: 1

Összes független hivatkozás száma: 940 (FH/publikáció = 5,6)

VIII. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Az értekezésben összefoglalt kutatási eredmények széleskörű hazai és nemzetközi együttműködés keretében születtek. A munkám során mindvégig tapasztalt jó együttműködésért ezúton fejezem ki köszönetemet mindazoknak, akik - többnyire közös publikációk társszerzőjeként - bármilyen formában is hozzájárultak ahhoz, hogy ez a munka a jelen formájában elkészülhetett. Az ismertetett eredmények elérése szempontjából különösen meghatározó volt a következő kutatókkal való, egyes esetekben több évtizede tartó szakmai együttműködés: R. Kuentzler (Strasbourg), U. Mizutani (Nagoya), H. Ebert (München), E. Wachtel (Stuttgart), Kollár János, Varga Lajos Károly és Kiss László (MTA SZFKI).

Köszönettel tartozom az MTA SZFKI korábbi és jelenlegi igazgatójának, Kroó Norbert akadémikusnak és Kollár Jánosnak, valamint közvetlen munkahelyi vezetőimnek: Hargitai Csabának, Tompa Kálmánnak és Konczos Gézának, akik az elmúlt évtizedekben a fémüvegekre és nanokristályos anyagokra vonatkozó kutatási elképzeléseimet és külföldi tanulmányútjaimat támogatták és a jó munkahelyi légkör révén mindvégig biztosították az eredményes kutatómunka feltételeit.

Köszönet illeti külföldi vendéglátóimat (J. Durand, Strasbourg; J. Voithländer, München; R. Kirchheim és H. Kronmüller, Stuttgart), hogy kutatási lehetőséget biztosítottak számomra a laboratóriumukban, valamint a CNRS-t (Franciaország), a Max-Planck-Gesellschaftot (NSZK) és a Humboldt-alapítványt (NSzK) ezen tanulmányútjaim anyagi támogatásáért.

A minták nagy részének gondos elkészítéséért hálás vagyok Tóthné Kádár Enikőnek, Lovas Antalnak, R. Hasegawának (Allied Chemical), H.H. Liebermann-nak (Allied Chemical), U. Mizutaninak (Nagoya), valamint F. Mehnernek (MPI Stuttgart) egyes minták gyorsításánál nyújtott szakértő segítségéért.

Végezetül köszönetet mondok Tompa Kálmánnak, Kollár Jánosnak, Varga Lajos Károlynak, Kriza Györgynek és Tichy Gézának az értekezés és a tézisek kéziratának átnézése során tett hasznos megjegyzéseikért és az ehhez kapcsolódó diszkusszióikért.